

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年3月25日 (25.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/025091 A1

(51) 国際特許分類: F01N 3/08, 3/20, 3/02, 3/36
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011453
(22) 国際出願日: 2003年9月8日 (08.09.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2002-264157 2002年9月10日 (10.09.2002) JP
特願2002-305890
2002年10月21日 (21.10.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒471-8571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 仲野 泰彰 (NAKANO, Yasuaki) [JP/JP]; 〒471-8571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 広田 信也 (HIROTA, Shinya) [JP/JP]; 〒471-8571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 田中 俊明 (TANAKA, Toshiaki) [JP/JP]; 〒471-8571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 見上 晃 (MIKAMI, Akira) [JP/JP]; 〒471-8571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).

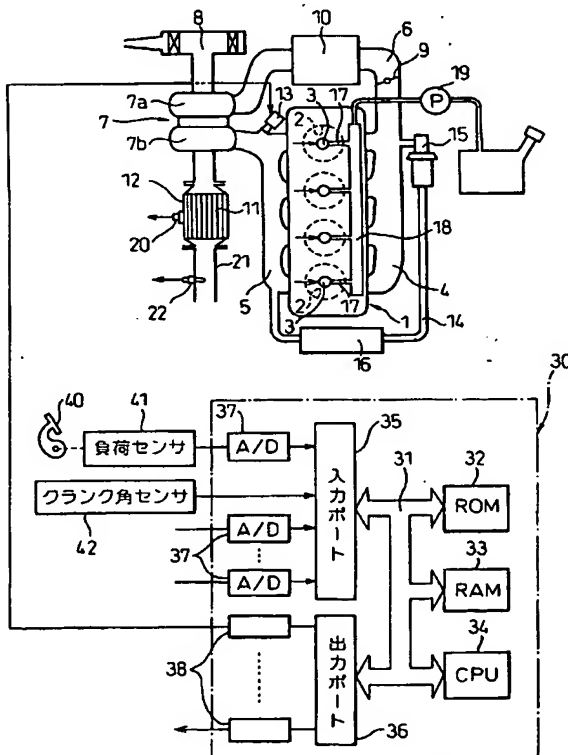
(74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

[続葉有]

(54) Title: EXHAUST GAS CLARIFYING DEVICE FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINE

(54) 発明の名称: 内燃機関の排気浄化装置



(57) Abstract: An exhaust gas clarifying device for an internal combustion engine in which an exhaust gas clarification catalyst (11) for clarifying NO_x under a lean air-fuel ratio is provided in the passage of an exhaust gas from the engine, wherein an alumina having a basic point on the surface thereof is used as a catalyst carrier (50) of the exhaust gas clarification catalyst (11), platinum (51) is carried on the surface of the alumina in a dispersed state, without the formation of a layer of an NO_x absorbing agent capable of absorbing NO_x, and an air-fuel ratio for the exhaust gas flowing into the exhaust gas clarification catalyst (11) is temporarily exchanged from a lean ratio to a rich ratio before the whole surface of the platinum (51) is poisoned with oxygen.

(57) 要約: 内燃機関の排気通路内にリーン空燃比のもとでNO_xを浄化するための排気浄化触媒(11)が配置される。この排気浄化触媒(11)の触媒担体(50)として、担体表面上に塩基点が存在するアルミナが用いられる。アルミナ表面上に、NO_xを吸収しうるNO_x吸収剤の層を形成することなく白金(51)を分散して担持させる。白金(51)の表面全体が酸素被毒を受ける前に排気浄化触媒(11)に流入する排気ガスの空燃比がリーンからリッチに一時的に切換えられる。

35...INPUT PORT 41...LOAD SENSOR
36...OUTPUT PORT 42...CRANK ANGLE SENSOR

BEST AVAILABLE COPY



DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,

GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

内燃機関の排気浄化装置

技術分野

本発明は内燃機関の排気浄化装置に関する。

背景技術

リーン空燃比のもとで燃焼が行われているときに排気ガス中に含まれる NO_x を浄化するための触媒として、アルミナからなる担体の表面上にアルカリ金属或いはアルカリ土類からなる NO_x 吸収剤の層を形成し、更に白金のような貴金属触媒を担体表面上に担持した触媒が公知である（特許第2600492号公報参照）。この触媒では、排気ガスの空燃比がリーンのときには排気ガス中に含まれる NO_x は白金により酸化されて硝酸塩の形で NO_x 吸収剤内に吸収される。次いで排気ガスの空燃比が短時間リッチにされるとこの間に NO_x 吸収剤に吸収されていた NO_x が放出されると共に還元され、次いで再び排気ガスの空燃比がリーンに戻されると NO_x 吸収剤への NO_x の吸収作用が開始される。

一方、排気ガス中には SO_x も含まれており、 NO_x 吸収剤には NO_x に加えて SO_x も吸収される。この場合 SO_x は硫酸塩の形で吸収される。ところがこの硫酸塩は硝酸塩に比べて分解しやすく、排気ガスの空燃比を単にリッチにただけでは分解しない。従って NO_x 吸収剤内には SO_x の吸収量が次第に増大し、それに伴って NO_x を吸収しえなくなる。従ってこのような NO_x 吸収剤を用いた場合には時折 SO_x を放出させる必要がある。ところで硫酸塩は触媒の温度が 600°C 以上になると分解しやすくなり、このと

き排気ガスの空燃比をリッチにすると NO_x 吸収剤から SO_x が放出される。従ってこのような NO_x 吸収剤を用いた場合において NO_x 吸収剤から SO_x を放出させるときには触媒の温度が 600°C 以上に維持されかつ排気ガスの空燃比がリッチに維持される。

さて、このような NO_x 吸収剤の層を設けると NO_x に加えて必ず SO_x も吸収されるので SO_x が吸収されるのを阻止するためにはこのような NO_x 吸収剤の層を設けないようにすればよいことになる。そこでアルミナからなる担体上に白金のみを担持するようにした触媒が提案されている（特開平11-285624号公報参照）。この公報にはアルミナからなる担体上に白金のみを担持した場合でも空燃比がリーンのときに触媒に NO_x が捕獲され、空燃比を交互にリーンとリッチに切換えれば NO_x を浄化しうることが記載されている。

また、リーン空燃比のもとで燃焼が行われているときに発生する NO_x を浄化しうる触媒として、ゼオライト上に遷移金属或いは貴金属を担持したリーン NO_x 触媒が知られている。このリーン NO_x 触媒は排気ガス中の HC と NO_x を吸収して NO_x を還元する機能を有するが酸素が吸着すると NO_x の浄化性能が著しく低下する。そこでこの吸着酸素を離脱させるためにリーン NO_x 触媒に流入する排気ガスの空燃比を周期的にリッチにするようにした内燃機関が公知である（特許第3154110号公報参照）。このリーン NO_x 触媒はリーン空燃比のもとで燃焼が行われているときであっても NO_x を還元することができるという特徴を有するが、排気ガス中に NO_x 還元用の HC を供給する必要があり、耐熱性が低く、50パーセント以下の浄化率しか得られないという欠点を有している。

さて、本発明者等は担体上に NO_x 吸収剤の層を形成した触媒の

研究を進める一方で、担体上に NO_x 吸収剤の層を有していない触媒についても研究を進めてきた。その結果、担体上に NO_x 吸収剤の層を有しない触媒、例えばアルミナからなる担体上に白金のみを担持した触媒では、リーン空燃比のもとで燃焼が行われているときに空燃比を一時にリッチにすると触媒温度が 250°C 以下の低温のときに90パーセント以上の NO_x 浄化率が得られることが判明したのである。

その理由について種々の角度から検討を重ねた結果、次のような結論に達した。即ち、概略的に言うと白金は本来的に低温での活性を有しており、排気ガス中に含まれる NO_x は白金の表面上において直接分解され、或いは選択的に還元される。また、アルミナからなる担体の表面には塩基点が存在し、白金の表面上で酸化された NO_x が NO_2 の形で担体表面上に吸着し、或いは硝酸イオン NO_3^- の形で担体表面上の塩基点上に保持される。 NO_x の浄化が行われる際にはこれら種々の作用が同時に行われており、その結果90パーセント以上の高い浄化率が得られる。

ところで、アルミナからなる担体上に白金のみを担持した触媒をリーン空燃比の排気ガスにさらしておくと NO_x 浄化率が次第に低下していく。これは白金の表面が酸素原子により覆われ、即ち白金の表面が酸素被毒を受け、それによって一方では白金表面での NO_x 直接分解や NO_x の選択還元が生じにくくなったことに基因している。事実、このとき空燃比を一時的にリッチにすると白金表面を覆っている酸素原子が HC や CO の酸化のために消費され、即ち白金表面の酸素被毒が解消され、次いで空燃比がリーンに戻されると再び NO_x の直接分解や NO_x の選択還元が良好に行われる。

一方、白金表面が酸素原子によって覆われると NO_x は白金表面上において酸化されやすくなり、従って担体上に吸着され、或いは

保持される NO_x の量は増大する。それにもかかわらず NO_x 浄化率が低下するということは、 NO_x の浄化作用に対しては NO_x の直接分解或いは NO_x の選択還元が支配的であることになる。従ってアルミナからなる担体上に白金のみを担持した場合には白金の表面全体が酸素被毒を生じないようにすることが最重要課題であり、従って白金の表面全体が酸素被毒を受ける前に排気ガスの空燃比を一時的にリーンからリッチに切換えることが必要となる。

なお、排気ガスの空燃比をリーンからリッチに一時的に切換えると担体上に吸着している NO_x 或いは担体上に保持されている硝酸イオン NO_3^- は HC および CO によって還元される。即ち、白金表面の酸素被毒を解消すべく排気ガスの空燃比を一時的にリーンからリッチに切換えると担体上に吸着され或いは保持されている NO_x は除去され、従って空燃比がリッチからリーンに戻されると再び NO_x の吸着作用或いは硝酸イオン NO_3^- の保持作用が開始される。

上述したようにアルミナからなる担体上に白金のみを担持した場合に NO_x の高い浄化率を確保するには白金の表面全体が酸素被毒を生じないようにすることが必要である。しかしながら特開平11-285624号公報および特許第3154110号公報のいずれもこのことに関して何ら示唆していない。即ち、特開平11-285624号公報は、 NO_x が浄化されるのは全て NO_x の吸着作用に基因しているとの前提に立って検討した結果を示しており、白金の酸素被毒が NO_x の浄化率を支配することに気付いていない。従って当然のことながら特開平11-285624号公報は250℃以下の低温でもって高い浄化率を得られることについては何ら示唆していない。

また、特許第3154110号公報はゼオライトからなるリーン NO_x 触媒を対象としており、このリーン NO_x 触媒への酸素の吸

着が NO_x 浄化率に影響を与えることを開示しているものの、白金表面の酸素被毒が NO_x 浄化率を支配することについては何ら示唆していない。このゼオライトには塩基点が存在しないためにアルミナを用いたときとは NO_x の浄化の仕方が異なっているばかりでなく50パーセント以上の NO_x 浄化率を得ることは困難であり、従って特許第3154110号公報は250℃以下で90パーセント以上の高い浄化率を得られることを示唆する文献とはなり得ない。

発明の開示

本発明は、白金表面、即ち貴金属表面の酸素被毒が NO_x の浄化率を支配することをつきとめ、これに基づいて高い NO_x 浄化率を確保するようにした内燃機関の排気浄化装置を提供することにある。

本発明によれば、リーン空燃比のもとで燃焼が行われているときに発生する NO_x を排気通路内に配置された排気浄化触媒によって浄化するようにした内燃機関の排気浄化装置において、排気浄化触媒の触媒担体として担体表面上に塩基点の存在する担体を用い、担体表面上に、 NO_x を吸収しうる NO_x 吸収剤の層を形成することなく貴金属触媒を分散して担持させ、貴金属触媒の表面全体が酸素被毒を受ける前に排気浄化触媒に流入する排気ガスの空燃比をリーンからリッチに一時的に切替えるようにした内燃機関の排気浄化装置が提供される。

図面の簡単な説明

図1は圧縮着火式内燃機関の全体図、図2は排気浄化触媒の担体表面部分の断面を図解的に示す図、図3は還元剤供給による排気ガスの空燃比の変化を示す図、図4は NO_x 浄化率を示す図、図5A

から図 5 C は単位時間当りの酸素被毒量を示す図、図 6 は酸素被毒の解消制御および SO_x 放出制御のタイムチャートを示す図、図 7 は燃料の種々の噴射パターンを示す図、図 8 は各フラグを制御するためのフローチャート、図 9 および図 10 は還元剤の供給を制御するためのフローチャート、図 11 A および図 11 B は排気ガスの空燃比制御を説明するための図、図 12 は還元剤の供給制御を行うためのフローチャート、図 13 は排気ガスの空燃比の変化を示す図、図 14 は還元剤の供給を制御するためのフローチャート、図 15 A および図 15 B はパティキュレートフィルタを示す図、図 16 は圧縮着火式内燃機関の別の実施例を示す全体図、図 17 は圧縮着火式内燃機関の更に別の実施例を示す全体図、図 18 は圧縮着火式内燃機関の更に別の実施例を示す全体図、図 19 は NO_x 浄化率を示す図、図 20 は尿素水溶液の供給を制御するためのフローチャート、図 21 は圧縮着火式内燃機関の更に別の実施例を示す全体図、図 22 は NO_x 吸蔵触媒の担体表面部分の断面を図解的に示す図、図 23 は還元剤供給による排気ガスの空燃比の変化を示す図、図 24 は NO_x 浄化率を示す図、図 25 は酸素被毒の解消制御および SO_x 放出制御のタイムチャートを示す図、図 26 A および図 26 B は単位時間当りの NO_x 吸収量を説明するための図、図 27 は NO_x および SO_x 放出制御のタイムチャートを示す図、図 28 は還元剤の供給を制御するためのフローチャート、図 29 は被毒解消処理を行うためのフローチャート、図 30 は SO_x 放出処理 I を行うためのフローチャート、図 31 は NO_x 放出処理を行うためのフローチャート、図 32 は SO_x 放出処理 II を行うためのフローチャート、図 33 は還元剤の供給制御を行うためのフローチャート、図 34 は被毒解消処理を行うためのフローチャート、図 35 は NO_x 放出処理を行うためのフローチャート、図 36 は NO_x 放出時の排気ガス温

と触媒塩基性度を示す図、図 3 7 は SO_x 放出温度と触媒塩基性度との関係を示す図、図 3 8 は圧縮着火式内燃機関の更に別の実施例を示す全体図、図 3 9 は圧縮着火式内燃機関の更に別の実施例を示す全体図、図 4 0 圧縮着火式内燃機関の更に別の実施例を示す全体図、図 4 1 は圧縮着火式内燃機関の更に別の実施例を示す全体図、図 4 2 はスモークの発生量を示す図、図 4 3 A および図 4 3 B は燃焼室内のガス温度等を示す図、図 4 4 は運転領域 I, II を示す図、図 4 5 は空燃比 A/F を示す図、図 4 6 はスロットル弁開度等の変化を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

図 1 は本発明を圧縮着火式内燃機関に適用した場合を示している。なお、本発明は火花点火式内燃機関にも適用することもできる。

図 1 を参照すると、1 は機関本体、2 は各気筒の燃焼室、3 は各燃焼室 2 内に夫々燃料を噴射するための電子制御式燃料噴射弁、4 は吸気マニホルド、5 は排気マニホルドを夫々示す。吸気マニホルド 4 は吸気ダクト 6 を介して排気ターボチャージャ 7 のコンプレッサ 7 a の出口に連結され、コンプレッサ 7 a の入口はエアクリーナ 8 に連結される。吸気ダクト 6 内にはステップモータにより駆動されるスロットル弁 9 が配置され、更に吸気ダクト 6 周りには吸気ダクト 6 内を流れる吸入空気を冷却するための冷却装置 10 が配置される。図 1 に示される実施例では機関冷却水が冷却装置 10 内に導かれ、機関冷却水によって吸入空気が冷却される。一方、排気マニホルド 5 は排気ターボチャージャ 7 の排気タービン 7 b の入口に連結され、排気タービン 7 b の出口は排気浄化触媒 11 を内蔵したケーシング 12 に連結される。排気マニホルド 5 の集合部出口には排気マニホルド 5 内を流れる排気ガス中に例えば炭化水素からなる還

元剤を供給するための還元剤供給弁 13 が配置される。

排気マニホールド 5 と吸気マニホールド 4 とは排気ガス再循環（以下、EGR と称す）通路 14 を介して互いに連結され、EGR 通路 14 内には電子制御式 EGR 制御弁 15 が配置される。また、EGR 通路 14 周りには EGR 通路 14 内を流れる EGR ガスを冷却するための冷却装置 16 が配置される。図 1 に示される実施例では機関冷却水が冷却装置 16 内に導びかれ、機関冷却水によって EGR ガスが冷却される。一方、各燃料噴射弁 3 は燃料供給管 17 を介して燃料リザーバ、いわゆるコモンレール 18 に連結される。このコモンレール 18 内へは電子制御式の吐出量可変な燃料ポンプ 19 から燃料が供給され、コモンレール 18 内に供給された燃料は各燃料供給管 17 を介して燃料噴射弁 3 に供給される。

電子制御ユニット 30 はデジタルコンピュータからなり、双方向性バス 31 によって互いに接続された ROM（リードオンリメモリ）32、RAM（ランダムアクセスメモリ）33、CPU（マイクロプロセッサ）34、入力ポート 35 および出力ポート 36 を具備する。排気浄化触媒 11 には排気浄化触媒 11 の温度を検出するための温度センサ 20 が取付けられ、この温度センサ 20 の出力信号は対応する AD 変換器 37 を介して入力ポート 35 に入力される。また、ケーシング 12 の出口に連結された排気管 21 内には必要に応じて各種のセンサ 22 が配置される。アクセルペダル 40 にはアクセルペダル 40 の踏み込み量 L に比例した出力電圧を発生する負荷センサ 41 が接続され、負荷センサ 41 の出力電圧は対応する AD 変換器 37 を介して入力ポート 35 に入力される。更に入力ポート 35 にはクランクシャフトが例えば 15° 回転する毎に出力パルスを発生するクランク角センサ 42 が接続される。一方、出力ポート 36 は対応する駆動回路 38 を介して燃料噴射弁 3、スロットル弁

駆動用ステップモータ 9、EGR 制御弁 15、および燃料ポンプ 19 に接続される。

図 1 に示す排気浄化触媒 11 はモノリス触媒からなり、この排気浄化触媒 11 の基体上には触媒担体が担持されている。図 2 はこの触媒担体 50 の表面部分の断面を図解的に示している。図 2 に示されるように触媒担体 50 の表面上には貴金属触媒 51 が分散して担持されている。本発明では触媒担体 50 として担体 50 の表面上に塩基性を示す塩基点の存在する担体を用いられており、本発明による実施例では触媒担体 50 としてアルミナが用いられている。また、本発明による実施例では貴金属触媒 51 として白金が用いられている。

このようにこの実施例ではアルミナからなる触媒担体 50 の表面上には白金 51 のみが担持されており、アルカリ金属やアルカリ土類からなる NO_x を吸収しうる NO_x 吸収剤の層が形成されていない。このようにアルミナからなる触媒担体 50 の表面上に白金 51 のみを担持した排気浄化触媒 11 について検討した結果、この排気浄化触媒 11 ではリーン空燃比のもとで燃焼が行われているときに空燃比を一時的にリッチにすると排気浄化触媒 11 の温度が 250℃以下の低温のときに 90 パーセント以上の NO_x 浄化率が得られることが判明したのである。

その理由について種々の角度から検討した結果、 NO_x の浄化が行われる際には、白金 51 の表面における NO_x の直接分解作用或いは NO_x の選択還元作用や、触媒担体 50 上への NO_x の吸着作用或いは触媒担体 50 上における NO_x の保持作用が同時並列的に生じており、これら作用が同時並列的に生じることによって 90 パーセント以上の高い NO_x 浄化率が得られるとの結論に達したのである。

即ち、白金 5 1 は本来的に低温での活性を有しており、 NO_x の浄化が行われる際に生じている第 1 の作用は、排気ガスの空燃比がリーンのときに排気ガス中の NO_x が白金 5 1 の表面において N と O とに解離された状態で白金 5 1 の表面上に吸着され、解離された N が N_2 となって白金 5 1 の表面から脱離する作用、即ち NO_x の直接分解作用である。この直接分解作用によって一部の NO_x の浄化作用が行われている。

NO_x の浄化が行われる際に生じている第 2 の作用は、排気ガスの空燃比がリーンのときに白金 5 1 の表面上に吸着した NO が排気ガス中の HC 又は触媒担体 5 0 上に吸着している HC によって選択的に還元される作用である。この NO_x 選択還元作用によって一部の NO_x の浄化作用が行われている。

一方、排気ガス中の NO_x 、即ち NO は白金 5 1 の表面で酸化されて NO_2 となり、更に酸化されると硝酸イオン NO_3^- となる。 NO_x の浄化が行われる際に生じている第 3 の作用は NO_2 が触媒担体 5 0 上に吸着する作用である。この吸着作用によって一部の NO_x の浄化作用が行われる。また、アルミナからなる触媒担体 5 0 の表面上には塩基点が存在し、 NO_x の浄化が行われる際に生じている第 4 の作用は硝酸イオン NO_3^- が触媒担体 1 0 の表面上の塩基点において保持される作用である。この保持作用によって一部の NO_x の浄化作用が行われる。

このように NO_x の浄化が行われる際にはこれら種々の作用が同時に行われており、その結果 9 0 パーセント以上の高い浄化率が得られることになる。

ところで、アルミナからなる触媒担体 5 0 上に白金 5 1 のみを担持した排気浄化触媒 1 1 をリーン空燃比の排気ガスにさらしておくと NO_x 浄化率が次第に低下していく。これは白金 5 1 の表面が酸

素原子により覆われ、即ち白金 5 1 の表面が酸素被毒を受け、それによって一方では白金 5 1 の表面における NO_x の直接分解や NO_x の選択還元が生じにくくなったことに起因している。即ち、白金 5 1 の表面が酸素原子で覆われると排気ガス中の NO が白金 5 1 の表面に吸着できなくなるために NO_x の直接分解は生じなくなり、白金 5 1 の表面が酸素原子で覆われると NO が白金 5 1 の表面に吸着できなくなるために NO_x の選択還元が生じにくくなる。

ところがこのとき空燃比を一時的にリッチにすると白金 5 1 の表面を覆っている酸素原子が HC や CO の酸化のために消費され、即ち白金 5 1 の表面の酸素被毒が解消され、従って空燃比がリーンに戻されると再び NO_x の直接分解や NO_x の選択還元が良好に行われるようになる。

ところで白金 5 1 の表面が酸素原子によって覆われると NO_x は白金 5 1 の表面上において酸化されやすくなり、従って触媒担体 5 0 上に吸着され、或いは保持される NO_x の量は増大する。それにもかかわらず NO_x 浄化率が低下するということは、 NO_x の浄化作用に対しては NO_x の直接分解或いは NO_x の選択還元が支配的であることになる。従ってアルミナからなる触媒担体 5 0 上に白金 5 1 のみを担持した場合には白金 5 1 の表面全体が酸素被毒を生じないようにすることが最重要課題であり、従って白金 5 1 の表面全体が酸素被毒を受ける前に排気ガスの空燃比を一時的にリーンからリッチに切換えることが必要となる。

次にこのことについて実験結果を参照しつつ説明する。

図 3 は還元剤供給弁 1 3 から還元剤を t_2 時間の時間間隔において t_1 時間だけ噴射し、それによって排気浄化触媒 1 1 に流入する排気ガスの空燃比（吸気通路、燃焼室 2 および排気浄化触媒上流の排気通路に供給された空気の量と、燃料および還元剤の量との比）

が t_2 時間だけリーンに維持された後 t_1 時間だけリッチにされる場合を示している。

図 4 は、アルミナからなる触媒担体 50 上に白金 51 のみを担持した排気浄化触媒 11 において白金 51 の表面全体が酸素被毒を受ける前に排気浄化触媒 11 に流入する排気ガスの空燃比をリーンからリッチに図 3 に示す t_1 時間だけ一時的に切換えるようにしたときの排気浄化触媒 11 の温度 T_C ($^{\circ}\text{C}$) と NO_x 浄化率 (%) との関係を示している。なお、図 4 はアルミナからなる触媒担体 50 のコーティング量が 150 (g) であり、白金 51 の担持量が 3 (g) の場合を示している。

図 4 から排気浄化触媒 11 の温度 T_C が 250°C 以下の低温で 90 パーセント以上のほぼ 100 パーセントに近い NO_x 浄化率が得られることがわかる。なお、排気浄化触媒 11 の温度 T_C が 200°C 以下になると NO_x 浄化率は若干低下するが排気浄化触媒 11 の温度 T_C が 150°C まで低下しても NO_x 浄化率は 80 パーセント以上であり、依然として高いことがわかる。また、排気浄化触媒 11 の温度 T_C が 250°C よりも高くなると NO_x 浄化率は徐々に低下する。即ち、排気浄化触媒 11 の温度 T_C が高くなると NO が白金 51 の表面上に吸着しずらくなり、その結果 NO_x の直接分解作用が生じずらくなるばかりでなく NO_x の選択還元作用も生じずらくなるために NO_x 浄化率は徐々に低下する。

なお、白金 51 の担持量が 3 (g) を越えていくら増やしても NO_x 浄化率はほとんど増大しないが白金 51 の担持量は 3 (g) よりも少くすると NO_x 浄化率が低下する。

また、図 4 は図 3 において排気ガスの空燃比がリーンであるリーン期間 t_2 を 60 秒とし、排気ガスの空燃比がリッチとされるリッチ時間 t_1 を 3 秒とした場合を示している。この場合、リッチ時間

t_1 として 3 秒あれば白金 51 の表面の酸素被毒を完全に解消することができるので酸素被毒を解消するという点からみるとリッチ時間 t_1 を 3 秒以上にしても意味がない。これに対し、リッチ時間 t_1 を 3 秒より短くすると NO_x 浄化率は次第に低下する。

また、貴金属触媒 51 としては白金に加えてロジウムを用いることもできる。この場合には、図 4 において NO_x 浄化率が 90 パーセント以上になる温度 T_C ($^{\circ}\text{C}$) の領域が高温側に広がり、高温側における NO_x 浄化率が高くなる。

このように貴金属触媒 51 の表面全体が酸素被毒を受ける前に排気浄化触媒 11 に流入する排気ガスの空燃比をリーンからリッチに一時的に切換えると 90 パーセント以上の NO_x 浄化率を得ることができる。なお、このように排気ガスの空燃比をリーンからリッチに一時的に切換えると触媒担体 50 上に吸着している NO_2 、或いは触媒担体 50 上に保持されている硝酸イオン NO_3^- は HC および CO によって還元される。即ち、貴金属触媒 51 の表面の酸素被毒を解消すべく排気ガスの空燃比を一時的にリーンからリッチに切換えると触媒担体 50 上に吸着され或いは保持されている NO_x は除去され、従って空燃比がリッチからリーンに戻されると再び NO_2 の吸着作用或いは硝酸イオン NO_3^- の保持作用が開始される。

前述したようにアルミナからなる触媒担体 50 上に白金 51 のみを担持した場合には、 NO_x の浄化率に対して NO_x の直接分解および NO_x の選択還元が支配的となる。しかしながら触媒担体 50 への NO_2 の吸着作用および触媒担体 50 上における硝酸イオン NO_3^- の保持作用も NO_x の浄化に寄与している。ところで従来より排気ガス中に NO_2 が存在すればいかなる触媒であっても多かれ少なかれ NO_2 が触媒に吸着することが知られている。本願発明による実施例では前述したように排気ガス中の NO は白金 51 において

酸化されて NO_2 が生成され、斯くして NO_2 が排気浄化触媒 11 上に吸着されることになる。

これに対して硝酸イオン NO_3^- はいかなる触媒であっても保持されるわけではなく、硝酸イオン NO_3^- を触媒上に保持させるには触媒の表面が塩基性を呈することが必要となる。本願発明による実施例では前述したように触媒担体 50 がアルミナからなるために触媒担体 50 の表面上に塩基性を有する塩基点が存在し、斯くして硝酸イオン NO_3^- は触媒担体 50 の表面に存在する塩基点において保持されることになる。

ところでアルミナからなる触媒担体 50 の表面に存在する塩基点の塩基性はそれほど強くなく、従って硝酸イオン NO_3^- に対する保持力もさほど強くない。従って排気浄化触媒 11 の温度 TC が上昇すると排気浄化触媒 11 に保持されている NO_x は排気浄化触媒 11 から脱離せしめられる。図 4 に示されるように排気浄化触媒 11 の温度 TC が上昇するにつれて NO_x 浄化率が次第に低下するのはこのような NO_x の脱離作用が存在しているからでもある。

一方、触媒担体 50 の表面上の塩基点の塩基性が高くなるほど硝酸イオン NO_3^- の形で保持される NO_x 量が増大する。従って排気浄化触媒 11 上に保持される NO_x 量を増大させるには塩基点の数を増大するか、或いは塩基点の塩基性を高くすればよいことになる。この場合、図 2 において符号 52 で示されるようにアルミナからなる触媒担体 50 の内部に、カリウム K、ナトリウム Na、リチウム Li、セシウム Cs、ルビジウム Rb のようなアルカリ金属、バリウム Ba、カルシウム Ca、ストロンチウム Sr のようなアルカリ土類、ランタン La、イトリウム Y のような希土類から選ばれた少なくとも一つを添加すれば塩基点の数を増大させることができるか、或いは塩基点の塩基性を高めることができる。この場合、これら

ランタンLaやバリウムBa等の添加物52は構造安定化のためにアルミナの結晶構造の一部を構成するように触媒担体50の内部に添加することもできるし、アルミナと添加物52とで塩を形成するように触媒担体50の内部に添加することもできる。なお、当然のことながらランタンLaやバリウムBa等の添加物52の量を増大すれば排気ガスの空燃比がリーンのときに排気浄化触媒11に保持される NO_x 量は増大する。

一方、このように塩基点の塩基性を高めると硝酸イオン NO_3^- に対する保持力が強くなる。従って硝酸イオン NO_3^- は排気浄化触媒11の温度TCが上昇しても離脱しずらくなり、従って塩基点の塩基性を高めると図4において高温側における NO_x 浄化率が高くなる。

ところで排気ガス中には SO_2 も含まれており、この SO_2 は白金51において酸化されて SO_3 となる。次いでこの SO_3 は白金51上において更に酸化されて硫酸イオン SO_4^{2-} となる。触媒が塩基性を有すると硫酸イオン SO_4^{2-} は触媒上に保持され、しかもこの硫酸イオン SO_4^{2-} は硝酸イオン NO_3^- に比べて触媒上に保持されやすい。従って硝酸イオン NO_3^- が触媒上に保持されれば硫酸イオン SO_4^{2-} も必ず触媒上に保持される。本発明による実施例では硝酸イオン NO_3^- が触媒担体50上に保持され、従って本発明による実施例では硫酸イオン SO_4^{2-} も触媒担体50上に保持されることになる。

一方、冒頭で述べたように触媒担体上にアルカリ金属又はアルカリ土類金属からなる NO_x 吸収剤の層を形成すると SO_x は NO_x 吸収剤の層内で硫酸塩を形成する。ところがこの硫酸塩は分解しずらく、触媒の温度を 600°C 以上に上昇させた状態で排気ガスの空燃比をリッチにしないと SO_x を触媒から放出させることができない。

い。

しかしながらこの実施例ではアルミナからなる触媒担体 50 の表面上に存在する塩基点の塩基性は NO_x 吸収剤の塩基性に比べて極めて低く、従って SO_x は触媒担体 50 の表面上の塩基点において硫酸塩の形ではなく、硫酸イオン SO_4^{2-} の形で保持される。しかもこの場合、硫酸イオン SO_4^{2-} に対する保持力はかなり小さい。

このように硫酸イオン SO_4^{2-} に対する保持力が小さいと硫酸イオン SO_4^{2-} は低い温度で分解し、離脱するようになる。事実、この実施例では排気浄化触媒 11 の温度 T_C をほぼ 500°C まで上昇させ、排気ガスの空燃比をリッチにすれば排気浄化触媒 11 に保持された SO_x を排気浄化触媒 11 から放出させることができる。

ところで前述したように触媒担体 50 にランタン La 或いはバリウム Ba 等の添加物 52 を添加することによって触媒担体 50 の表面の塩基点の塩基性を高めると排気ガスの空燃比がリーンのときに触媒担体 50 上に保持される NO_x 量を増大することができ、斯くして特に高温側での NO_x 浄化率を高めることができる。しかしながら触媒担体 50 の表面の塩基点の塩基性を高めると触媒担体 50 上に保持される SO_x 量が増大し、しかも SO_x に対する保持力が増大する。その結果、 SO_x を放出させるのに必要な排気浄化触媒 11 の SO_x 放出温度が上昇する。

なお、触媒担体 50 としてはアルミナばかりでなく、触媒担体表面に塩基点が存在する担体であれば従来より知られている種々の担体を用いることができる。

次に NO_x および SO_x の処理について具体的な実施例に基づいて説明する。

まず初めに、貴金属触媒、例えば白金 51 の酸素被毒量を算出し、算出された酸素被毒量が予め定められた許容値を越えたときに排

気ガスの空燃比をリーンからリッチに切換え、それによって白金 51 の酸素被毒を解消するようにした第 1 実施例について説明する。

図 5 A に示されるように単位時間当りの白金 51 の酸素被毒量 W は排気ガス中の酸素濃度に比例する。また、図 5 B に示されるように単位時間当りの白金 51 の酸素被毒量 W は排気浄化触媒 11 の温度が高くなるほど増大する。ここで排気ガス中の酸素濃度および排気浄化触媒 11 の温度は機関の運転状態から定まり、即ちこれらは燃料噴射量 Q と機関回転数 N の関数であり、従って単位時間当りの白金 51 の酸素被毒量 W は燃料噴射量 Q と機関回転数 N の関数となる。第 1 実施例では燃料噴射量 Q と機関回転数 N に応じた単位時間当りの白金 51 の酸素被毒量 W が予め実験により求められており、この酸素被毒量 W が燃料噴射量 Q と機関回転数 N の関数として図 5 C に示すようにマップの形で予め ROM 32 内に記憶されている。

図 6 は酸素被毒の解消制御および SO_x の放出制御のタイムチャートを示している。図 6 に示されるように酸素被毒量 W の積算値 ΣW が許容値 WX を越える毎に還元剤供給弁 13 から還元剤が供給され、排気浄化触媒 11 に流入する排気ガスの空燃比 A/F がリーンからリッチに一時的に切換えられる。このとき白金 51 の酸素被毒は解消され、触媒担体 50 上に吸着又は保持されている NO_x が触媒担体 50 から放出され、還元される。

一方、排気浄化触媒 11 上に保持されている SO_x 量の積算値 ΣSO_x も算出されており、この SO_x 量の積算値 ΣSO_x が許容値 SX を越えると排気浄化触媒 11 からの SO_x 放出作用が行われる。即ち、まず初めに排気浄化触媒 11 の温度 TC が SO_x 放出温度 TX に達するまで上昇せしめられる。この SO_x 放出温度 TX は触媒担体 51 に添加剤 52 が添加されていないときにはほぼ $500^\circ C$ であり、触媒担体 51 に添加剤 52 が添加されているときには添加

剤 5 2 の添加量に応じたほぼ 5 0 0 °C から 5 5 0 °C の間の温度である。

排気浄化触媒 1 1 の温度 T_C が SO_x 放出温度 T_X に達すると排気浄化触媒 1 1 に流入する排気ガスの空燃比がリーンからリッチに切換えられ、排気浄化触媒 1 1 からの SO_x の放出が開始される。 SO_x が放出されている間、排気浄化触媒 1 1 の温度 T_C は SO_x 放出温度 T_X 以上に保持され、排気ガスの空燃比はリッチに維持される。次いで SO_x 放出作用が完了すると排気浄化触媒 1 1 の昇温作用は停止され、排気ガスの空燃比がリーンに戻される。

上述したように排気浄化触媒 1 1 から SO_x を放出すべきときには排気浄化触媒 1 1 の温度が NO_x 放出温度 T_X に達するまで上昇せしめられる。次にこのように排気浄化触媒 1 1 の温度 T_C を上昇させる方法について図 7 を参照しつつ説明する。

排気浄化触媒 1 1 の温度 T_C を上昇させるのに有効な方法の一つは燃料噴射時期を圧縮上死点以後まで遅角させる方法である。即ち、通常主燃料 Q_m は図 7 において、(I) に示されるように圧縮上死点付近で噴射される。この場合、図 7 の (II) に示されるように主燃料 Q_m の噴射時期が遅角されると後燃え期間が長くなり、斯くして排気ガス温が上昇する。排気ガス温が高くなるとそれに伴って排気浄化触媒 1 1 の温度 T_C が上昇する。

また、排気浄化触媒 1 1 の温度 T_C を上昇させるために図 7 の (III) に示されるように主燃料 Q_m に加え、吸気上死点付近において補助燃料 Q_a を噴射することもできる。このように補助燃料 Q_a を追加的に噴射すると補助燃料 Q_a 分だけ燃焼せしめられる燃料が増えるために排気ガス温が上昇し、斯くして排気浄化触媒 1 1 の温度 T_C が上昇する。

一方、このように吸気上死点付近において補助燃料 Q_a を噴射す

ると圧縮行程中に圧縮熱によってこの補助燃料 Q_v からアルデヒド、ケトン、パーオキサイド、一酸化炭素等の中間生成物が生成され、これら中間生成物によって主燃料 Q_m の反応が加速される。従ってこの場合には図 7 の (III) に示されるように主燃料 Q_m の噴射時期を大巾に遅らせても失火を生ずることなく良好な燃焼が得られる。即ち、このように主燃料 Q_m の噴射時期を大巾に遅らせることができるので排気ガス温はかなり高くなり、斯くして排気浄化触媒 11 の温度 T_C をすみやかに上昇させることができる。

また、排気浄化触媒 11 の温度 T_C を上昇させるために図 7 の (IV) に示されるように主燃料 Q_m に加え、膨張行程中又は排気行程中に補助燃料 Q_v を噴射することもできる。即ち、この場合、大部分の補助燃料 Q_v は燃焼することなく未燃 HC の形で排気通路内に排出される。この未燃 HC は排気浄化触媒 11 上において過剰酸素により酸化され、このとき発生する酸化反応熱によって排気浄化触媒 11 の温度 T_C が上昇せしめられる。

図 8 は白金 51 の酸素被毒を解消すべきことを示す被毒解消フラグと SO_x を放出すべきことを示す SO_x 放出フラグの制御ルーチンを示しており、このルーチンは一定時間毎の割込みによって実行される。

図 8 を参照するとまず初めにステップ 100 において図 5 C に示されるマップから単位時間当りの酸素被毒量 W が算出される。次いでステップ 101 では酸素被毒量 W を ΣW に加算することによって酸素被毒量の積算値 ΣW が算出される。次いでステップ 102 では酸素被毒量の積算値 ΣW が許容値 WX を越えたか否か、即ち白金 51 の表面全体が酸素被毒を受ける少し前であるか否かが判別される。 $\Sigma W \leq WX$ のときにはステップ 104 にジャンプする。これに対して $\Sigma W > WX$ のときにはステップ 103 に進んで被毒解消フラグ

がセットされ、次いでステップ104に進む。

ステップ104では燃料噴射量 Q に定数 k を乗算した値 $k \cdot Q$ が ΣSO_x に加算される。燃料中には一定量のイオウが含まれており、従って単位時間当りに排気浄化触媒11に保持される SO_x 量は $k \cdot Q$ で表わすことができる。従って $k \cdot Q$ に ΣSO_x を加算することによって得られる ΣSO_x は排気浄化触媒11上に保持された SO_x 量の積算値を表わしている。次いでステップ105では SO_x 量の積算値 ΣSO_x が許容値 SX を越えたか否かが判別される。 $\Sigma SO_x \leq SX$ のときには処理サイクルを完了し、 $\Sigma SO_x > SX$ になるとステップ106に進んで SO_x 放出フラグがセットされる。

次に図9を参照しつつ還元剤の供給制御ルーチンについて説明する。

図9を参照するとまず初めにステップ200において被毒解消フラグがセットされているか否かが判別される。被毒解消フラグがセットされていないときにはステップ208にジャンプする。これに対し被毒解消フラグがセットされているときにはステップ201に進んで排気浄化触媒11の温度が許容温度 TL よりも低いか否かが判別される。この許容温度 TL は例えば NO_x 浄化率が30パーセントになる排気浄化触媒11の温度 TC であってアルミナからなる触媒担体50上に白金51のみを担持したときにはこの許容温度 TL はほぼ $400^\circ C$ である。 $TC \geq TL$ のとき、即ち排気ガスの空燃比を周期的にリッチにしても高い NO_x 浄化率を得られないときにはステップ208にジャンプする。即ち、排気浄化触媒11の温度 TC がほぼ $400^\circ C$ を越えると空燃比のリーンからリッチへの切換作用が禁止される。これに対して $TC < TL$ のとき、即ち排気ガスの空燃比を周期的にリッチにすれば高い NO_x 浄化率を得られると

きにはステップ 202 に進む。

ステップ 202 では排気ガスの空燃比を例えば 13 程度のリッチ空燃比とするのに必要な還元剤の供給量が算出される。次いでステップ 203 では還元剤の供給時間が算出される。この還元剤の供給時間は通常 10 秒以下である。次いでステップ 204 では還元剤供給弁 13 からの還元剤の供給が開始される。次いでステップ 205 ではステップ 203 において算出された還元剤の供給時間が経過したか否かが判別される。還元剤の供給時間が経過していないときにはステップ 208 にジャンプし、このとき還元剤の供給が続行されて排気ガスの空燃比が 13 程度のリッチ空燃比に維持される。これに対し、還元剤の供給時間が経過したとき、即ち白金 51 の酸素被毒が解消されたときにはステップ 206 に進んで還元剤の供給が停止され、次いでステップ 207 に進んで ΣW および被毒解消フラグがクリアされる。次いでステップ 208 に進む。

ステップ 208 では SO_x 放出フラグがセットされているか否かが判別される。 SO_x 放出フラグがセットされていないときには処理サイクルを完了する。これに対して SO_x 放出フラグがセットされているときにはステップ 209 に進んで排気浄化触媒 11 の昇温制御が行われる。即ち、燃料噴射弁 3 からの燃料噴射パターンが図 7 の (II) から (IV) に示すいずれかの噴射パターンに変更される。燃料噴射パターンが図 7 の (II) から (IV) に示すいずれかの噴射パターンに変更されると排気ガス温が上昇し、斯くして排気浄化触媒 11 の温度が上昇する。次いでステップ 210 に進む。

ステップ 210 では温度センサ 20 により検出された排気浄化触媒 11 の温度 TC が SO_x 放出温度 TX 以上になったか否かが判別される。 $TC < TX$ のときには処理サイクルを完了する。これに対して $TC \geq TX$ になるとステップ 211 に進んで排気ガスの空燃比

を例えば 1 4 程度のリッチ空燃比とするのに必要な還元剤の供給量が算出される。次いでステップ 2 1 2 では還元剤の供給時間が算出される。この還元剤の供給時間は数分程度である。次いでステップ 2 1 3 では還元剤供給弁 1 3 からの還元剤の供給が開始される。次いでステップ 2 1 4 ではステップ 2 1 2 において算出された還元剤の供給時間が経過したか否かが判別される。還元剤の供給時間が経過していないときには処理サイクルを完了し、このとき還元剤の供給が続行されて排気ガスの空燃比が 1 4 程度のリッチ空燃比に維持される。これに対し、還元剤の供給時間が経過したとき、即ち排気浄化触媒 1 1 に保持されている SO_x の放出が完了したときにはステップ 2 1 5 に進んで還元剤の供給が停止される。次いでステップ 2 1 6 では排気浄化触媒 1 1 の昇温作用が停止され、次いでステップ 2 1 7 に進んで ΣSO_x , ΣW および SO_x 放出フラグがクリアされる。

図 1 1 A、図 1 1 B および図 1 2 に別の実施例を示す。この実施例では排気管 2 1 内に配置されたセンサ 2 2 として、排気ガス中の NO_x 濃度を検出することのできる NO_x 濃度センサが用いられる。この NO_x 濃度センサ 2 2 は図 1 1 B に示されるように NO_x 濃度に比例した出力電圧 V を発生する。

白金 5 1 の酸素被毒が進むと NO_x の浄化率が次第に低下し、その結果排気ガス中の NO_x 濃度が次第に増大する。従って貴金属触媒、例えば白金 5 1 の酸素被毒量は排気ガス中の NO_x 濃度から推定することができる。この実施例では排気ガス中の NO_x 濃度から推定された酸素被毒量が予め定められた許容値を越えたとき、即ち図 1 1 A に示されるように NO_x 濃度センサ 2 2 の出力電圧 V が設定値 V_X を越えたときに排気ガスの空燃比がリーンからリッチに切換えられる。

図 1 2 はこの実施例における還元剤の供給制御ルーチンを示している。

図 1 2 を参照すると、まず初めにステップ 3 0 0 において NO_x 濃度センサ 2 2 の出力電圧 V が設定値 V_X を越えたか否かが判別される。 $V \leq V_X$ のときには図 1 0 のステップ 2 0 8 にジャンプする。これに対して $V > V_X$ になるとステップ 3 0 1 に進んで排気ガスの空燃比を例えば 1 3 程度のリッチ空燃比とするのに必要な還元剤の供給量が算出される。次いでステップ 3 0 2 では還元剤の供給時間が算出される。この還元剤の供給時間は通常 1 0 秒以下である。次いでステップ 3 0 3 では還元剤供給弁 1 3 からの還元剤の供給が開始される。次いでステップ 3 0 4 ではステップ 3 0 2 において算出された還元剤の供給時間が経過したか否かが判別される。還元剤の供給時間が経過していないときには図 1 0 のステップ 2 0 8 にジャンプし、このとき還元剤の供給が続行されて排気ガスの空燃比が 1 3 程度のリッチ空燃比に維持される。これに対し、還元剤の供給時間が経過したとき、即ち白金 5 1 の酸素被毒が解消されたときにはステップ 3 0 5 に進んで還元剤の供給が停止され、次いで図 1 0 のステップ 2 0 8 に進む。

なお、この実施例でも図 8 に示すフラグの制御ルーチンが使用されるがこの実施例では酸素被毒量 W を算出する必要がないので、図 8 に示すフラグの制御ルーチンではステップ 1 0 4 からステップ 1 0 6 のみが実行される。また、この実施例では上述したように図 1 2 に示すルーチンに続いて図 1 0 に示すルーチンが実行されるが図 1 0 に示すルーチンにおけるステップ 2 1 7 では ΣSO_x および SO_x 放出フラグのみがクリアされる。

図 1 3 および図 1 4 に更に別の実施例を示す。この実施例では貴金属触媒、例えば白金 5 1 の酸素被毒を解消するために排気ガスの

空燃比がリッチにされたときに白金 51 の酸素被毒が解消されたか否かを判断し、白金 51 の酸素被毒が解消されたと判断されたときに排気ガスの空燃比がリッチからリーンに切換えられる。

具体的に言うところの実施例では排気管 21 内に配置されたセンサ 22 として排気浄化触媒 11 から流出する排気ガスの空燃比を検出するための空燃比センサが用いられる。図 13 に示されるように排気浄化触媒 11 に流入する排気ガスの空燃比 $(A/F)_{in}$ がリーンからリッチに切換えられると、即ち還元剤供給弁 13 から還元剤が供給されると還元剤、即ち炭化水素は白金 51 上の酸素によって酸化され、白金 51 上に酸素が存在する間、排気浄化触媒 11 から流出する排気ガスの空燃比 $(A/F)_{out}$ はほぼ理論空燃比に維持される。次いで白金 51 上の酸素がなくなると炭化水素は排気浄化触媒 11 を通り抜けるので排気浄化触媒 11 から流出する排気ガスの空燃比 $(A/F)_{out}$ はリッチになる。従って排気浄化触媒 11 に流入する排気ガスの空燃比 $(A/F)_{in}$ がリーンからリッチに切換えられた後、排気浄化触媒 11 から流出する排気ガスの空燃比 $(A/F)_{out}$ がリッチになったときに白金 51 の酸素被毒が解消されたと判断することができる。

図 14 はこの実施例における還元剤の供給制御ルーチンを示している。

図 14 を参照すると、まず初めにステップ 400 において被毒解消フラグがセットされているか否かが判別される。被毒解消フラグがセットされていないときには図 10 のステップ 208 にジャンプする。これに対し被毒解消フラグがセットされているときにはステップ 401 に進んで排気ガスの空燃比を例えば 1.3 程度のリッチ空燃比とするのに必要な還元剤の供給量が算出される。次いでステップ 402 に進んで還元剤供給弁 13 からの還元剤の供給が開始され

る。次いでステップ 403 では空燃比センサ 22 により検出された排気ガスの空燃比 (A/F) out がリッチになったか否かが判別される。空燃比 (A/F) out がリッチでないときには図 10 のステップ 208 にジャンプする。これに対して空燃比 (A/F) out がリッチになると、即ち白金 51 の酸素被毒が解消されるとステップ 404 に進んで還元剤の供給が停止され、次いでステップ 405 に進んで ΣW および被毒解消フラグがクリアされる。次いで図 10 のステップ 208 に進む。

次に排気浄化触媒 11 に代えてパティキュレートフィルタを用いた実施例について説明する。

図 15 A および図 15 B にこのパティキュレートフィルタ 11 の構造を示す。なお、図 15 A はパティキュレートフィルタ 11 の正面図を示しており、図 15 B はパティキュレートフィルタ 11 の側面断面図を示している。図 15 A および図 15 B に示されるようにパティキュレートフィルタ 11 はハニカム構造をなしており、互いに平行をなして延びる複数個の排気流通路 60, 61 を具備する。これら排気流通路は下流端が栓 62 により閉塞された排気ガス流入通路 60 と、上流端が栓 63 により閉塞された排気ガス流出通路 61 とにより構成される。なお、図 15 A においてハッチングを付した部分は栓 63 を示している。従って排気ガス流入通路 60 および排気ガス流出通路 61 は薄肉の隔壁 64 を介して交互に配置される。云い換えると排気ガス流入通路 60 および排気ガス流出通路 61 は各排気ガス流入通路 60 が 4 つの排気ガス流出通路 61 によって包囲され、各排気ガス流出通路 61 が 4 つの排気ガス流入通路 60 によって包囲されるように配置される。

パティキュレートフィルタ 11 は例えばコージライトのような多孔質材料から形成されており、従って排気ガス流入通路 60 内に流

入した排気ガスは図 15 B において矢印で示されるように周囲の隔壁 64 内を通過して隣接する排気ガス流出通路 61 内に流出する。

この実施例では各排気ガス流入通路 60 および各排気ガス流出通路 61 の周壁面、即ち各隔壁 64 の両側表面上および隔壁 64 内の細孔内壁面上にはアルミナからなる触媒担体の層が形成されており、この触媒担体上に貴金属触媒が担持されている。なお、この実施例では貴金属触媒として白金 Pt が用いられている。

この実施例においてもアルミナからなる触媒担体上に白金が担持されており、図 6 に示される還元剤の供給制御が行われる。従ってこの実施例においても図 4 に示される NO_x 浄化率が得られる。

また、この実施例では排気ガス中に含まれるパティキュレートがパティキュレートフィルタ 11 内に捕獲され、捕獲されたパティキュレートは排気ガス熱によって順次燃焼せしめられる。もし多量のパティキュレートがパティキュレートフィルタ 11 上に推積した場合には噴射パターンが図 7 の噴射パターン (II) から (IV) のいずれかに切換えられ、排気ガス温が上昇せしめられる。それにより推積したパティキュレートが着火燃焼せしめられる。

図 16 および図 17 に圧縮着火式内燃機関の夫々別の実施例を示す。

図 16 に示す実施例では排気浄化触媒 11 上流の排気通路内に排気浄化触媒 11 と同じ排気浄化触媒、又はパティキュレートフィルタ、又は NO_x を選択的に還元する機能を有し NO_x を吸収する機能を有さない NO_x 選択還元触媒 23 が配置されており、図 17 に示す実施例では排気浄化触媒 11 下流の排気通路内にパティキュレートフィルタ、又は NO_x を選択的に還元する機能を有し NO_x を吸収する機能を有さない NO_x 選択還元触媒 23 が配置されている。

排気浄化触媒 1 1 上流の排気通路内に排気浄化触媒 1 1 と同じ排気浄化触媒 2 3 を配置すると下流側の排気浄化触媒 1 1 の方が上流側の排気浄化触媒 2 3 よりも温度が低くなるために上流側の排気浄化触媒 2 3 の温度が高くなって NO_x 浄化率が低下したときに下流側の排気浄化触媒 1 1 において高い NO_x 浄化率を得ることができる。また、パティキュレートフィルタ 2 3 は貴金属触媒および触媒担体を有さないものであってもよいし、貴金属触媒および触媒担体を有するものであってもよい。また、 NO_x 選択還元触媒 2 3 としては Cu-ゼオライト触媒を用いることができる。ただし、Cu-ゼオライト触媒 2 3 は耐熱性が低いので Cu-ゼオライト触媒 2 3 を用いる場合には図 1 7 に示すように Cu-ゼオライト触媒 2 3 は排気浄化触媒 1 1 の下流側に配置することが好ましい。なお、図 1 6 および図 1 7 に示す実施例においても図 6 に示される方法と同様な方法で還元剤の供給制御が行われる。

図 1 8 に圧縮着火式内燃機関の更に別の実施例を示す。

この実施例では排気浄化触媒 1 1 下流の排気通路内に NO_x を選択的に還元する機能を有し NO_x を吸収する機能を有さない NO_x 選択還元触媒 2 4 が配置される。この NO_x 選択還元触媒 2 4 としては、チタニアを担体とし、この担体上に酸化バナジウムを担持した触媒 $\text{V}_2\text{O}_5 / \text{TiO}_2$ (以下、バナジウム・チタニア触媒という)、又はゼオライトを担体とし、この担体上に銅を担持した触媒 $\text{Cu} / \text{ZSM} \ 5$ (以下、銅ゼオライト触媒という) が用いられる。

また、 NO_x 選択還元触媒 2 4 と排気浄化触媒 1 1 間の排気通路内に尿素水溶液を供給するための尿素供給弁 2 5 が配置され、この尿素供給弁 2 5 には供給ポンプ 2 6 によって尿素水溶液が供給される。また、吸気通路内には吸入空気量検出器 2 7 が配置され、排気

管 2 1 内に配置されたセンサ 2 2 として NO_x 濃度センサが使用される。

排気ガスの空燃比がリーンのときに尿素供給弁 2 5 から排気ガス中に尿素水溶液を供給すると排気ガス中に含まれる NO は NO_x 選択還元触媒 2 4 上において尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ から発生するアンモニア NH_3 により還元される（例えば $2\text{NH}_3 + 2\text{NO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ ）。この場合、排気ガス中に含まれる NO_x を還元して排気ガス中の NO_x を完全に除去するためには一定量の尿素が必要であり、以下、排気ガス中の NO_x を還元し完全に除去するために必要な尿素量を、尿素/ NO_x の当量比が 1 の尿素量という。なお、尿素/ NO_x の当量比が 1 であることを以下単に当量比 = 1 という。

図 1 9 の実線は図 4 に示す値と同じであって排気浄化触媒 1 1 による NO_x 浄化率と排気浄化触媒 1 1 の温度 T_C との関係を示しており、図 1 9 の破線は排気ガス中の NO_x 量に対して尿素量が当量比 = 1 となるように尿素水溶液を供給した場合の NO_x 浄化率と NO_x 選択還元触媒 2 4 の温度 T_C との関係を示している。図 1 9 から、排気ガス中の NO_x 量に対して尿素量が当量比 = 1 となるように尿素水溶液が供給された場合、 NO_x 選択還元触媒 2 4 の温度 T_C がほぼ 300°C 以上になると NO_x 浄化率はほぼ 100 パーセントとなり、 NO_x 選択還元触媒 2 4 の温度 T_C が低下するにつれて NO_x 浄化率が低下することがわかる。

この実施例では図 1 9 において排気浄化触媒 1 1 の温度 T_C が設定温度 T_L 、例えば 300°C より低い領域 I では図 8 に示すフラグの制御ルーチンおよび図 9 および図 1 0 に示す還元剤の供給制御ルーチンによって還元剤供給弁 1 3 からの還元剤の供給制御が行われる。従って領域 I では排気浄化触媒 1 1 により高い NO_x 浄化率が

得られる。なお、この場合、図 19 からわかるように図 9 のステップ 201 における TL は 300℃である。

一方、図 19 において NO_x 選択還元触媒 24 の温度 TC が設定温度 T_N ($< T_L$) より高い領域では図 20 に示す尿素水溶液の供給制御ルーチンにより尿素水溶液が供給され、それによって NO_x 選択還元触媒 24 による NO_x の浄化が行われる。

即ち、図 20 を参照するとまず初めにステップ 500 において NO_x 選択還元触媒 24 の温度 TC が設定温度 T_N 、例えば 250℃よりも高いか否かが判別される。TC $\leq T_N$ のときには処理サイクルを完了する。これに対して TC $> T_N$ のときにはステップ 501 に進んで NO_x 濃度センサ 22 により検出された NO_x 濃度と吸入空気量検出器 27 により検出された吸入空気量から単位時間当りに燃焼室 2 から排出される NO_x 量が求められ、この NO_x 量に基づいて NO_x 量に対し当量比 = 1 となる単位時間当りの尿素量が算出される。次いでステップ 502 では算出された尿素量から尿素水溶液の供給量が算出され、次いでステップ 503 ではステップ 502 において算出された量の尿素水溶液が尿素供給弁 13 から供給される。従って領域 II では NO_x 選択還元触媒 24 により高い NO_x 浄化率が得られる。

図 19 からわかるように領域 I と領域 II の重なる領域では排気浄化触媒 11 による NO_x の浄化作用と NO_x 選択還元触媒 24 による NO_x の浄化作用とが行われ、従ってこの領域における NO_x 浄化率はほぼ 100 パーセントとなる。従って広い温度領域に亘って高い NO_x 浄化率を得ることができる。

次に広い温度領域に亘って高い NO_x 浄化率を得ることのできる別の実施例について説明する。

この実施例では図 21 に示されるように排気浄化触媒 11 の上流

にケーシング 28 内に收容された NO_x 吸蔵触媒 29 が配置される。即ち、この実施例では排気ターボチャージャ 7 の排気タービン 7b の出口に NO_x 吸蔵触媒 29 を收容したケーシング 28 が連結され、ケーシング 28 の出口が排気管 43 を介して排気浄化触媒 11 を收容したケーシング 12 に連結される。

またこの実施例では排気浄化触媒 11 の温度を検出するための温度センサ 20に加えて、 NO_x 吸蔵触媒 29 の温度を検出するための温度センサ 48 が NO_x 吸蔵触媒 11 に取付けられ、 NO_x 吸蔵触媒 29 の出口と排気浄化触媒 11 の入口を連結する排気管 43 内にはこれら触媒 29, 11 内を流れる排気ガス温を検出するための温度センサ 49 が配置される。なお、実際にはこれら温度センサ 20, 48, 49 のうちの少くとも一つが取付けられる。

図 21 に示す NO_x 吸蔵触媒 29 はモノリス触媒からなり、この NO_x 吸蔵触媒 29 の基体上には例えばアルミナからなる触媒担体が担持されている。図 22 はこの触媒担体 45 の表面部分の断面を図解的に示している。図 22 に示されるように触媒担体 45 の表面上には貴金属触媒 46 が分散して担持されており、更に触媒担体 45 の表面上には NO_x 吸収剤 47 の層が形成されている。

この実施例では貴金属触媒 46 として白金が用いられており、 NO_x 吸収剤 47 を構成する成分としては例えばカリウム K、ナトリウム Na、セシウム Cs のようなアルカリ金属、バリウム Ba、カルシウム Ca のようなアルカリ土類、ランタン La、イットリウム Y のような希土類から選ばれた少くとも一つが用いられている。

機関吸気通路、燃焼室 2 および NO_x 吸蔵触媒 29 上流の排気通路内に供給された空気および燃料（炭化水素）の比を排気ガスの空燃比と称すると NO_x 吸収剤 47 は排気ガスの空燃比がリーンのときには NO_x を吸収し、排気ガス中の酸素濃度が低下すると吸収し

た NO_x を放出する NO_x の吸放出作用を行う。なお、 NO_x 吸蔵触媒29上流の排気通路内に燃料（炭化水素）或いは空気が供給されない場合には排気ガスの空燃比は燃焼室2内に供給される混合気空燃比に一致し、従ってこの場合には NO_x 吸収剤47は燃焼室2内に供給される混合気空燃比がリーンのときには NO_x を吸収し、燃焼室2内に供給される混合気中の酸素濃度が低下すると吸収した NO_x を放出することになる。

即ち、 NO_x 吸収剤47を構成する成分としてバリウムBaを用いた場合を例にとりて説明すると、排気ガスの空燃比がリーンのとき、即ち排気ガス中の酸素濃度が高いときには排気ガス中に含まれるNOは図22に示されるように白金Pt46上において酸化されて NO_2 となり、次いで NO_x 吸収剤47内に吸収されて酸化バリウムBaOと結合しながら硝酸イオン NO_3^- の形で NO_x 吸収剤47内に拡散する。このようにして NO_x が NO_x 吸収剤47内に吸収される。排気ガス中の酸素濃度が高い限り白金Pt46の表面で NO_2 が生成され、 NO_x 吸収剤47の NO_x 吸収能力が飽和しない限り NO_2 が NO_x 吸収剤47内に吸収されて硝酸イオン NO_3^- が生成される。

これに対し、燃焼室2内における空燃比をリッチ或いは理論空燃比にすることによって、又は還元剤供給弁13から還元剤を供給することによって排気ガスの空燃比をリッチ或いは理論空燃比にすると排気ガス中の酸化濃度が低下するために反応が逆方向（ $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2$ ）に進み、斯くして NO_x 吸収剤47内の硝酸イオン NO_3^- が NO_2 の形で NO_x 吸収剤47から放出される。次いで放出された NO_x は排気ガス中に含まれる未燃HC、COによって還元される。

このように排気ガスの空燃比がリーンであるとき、即ちリーン空

燃比のもとで燃焼が行われているときには排気ガス中の NO_x が NO_x 吸収剤47内に吸収される。しかしながらリーン空燃比のもとでの燃焼が継続して行われるとその間に NO_x 吸収剤47の NO_x 吸収能力が飽和してしまい、斯くして NO_x 吸収剤47により NO_x を吸収できなくなってしまう。そこでこの実施例では図23に示されるように NO_x 吸収剤47の吸収能力が飽和する前に還元剤供給弁13から還元剤を供給することによって排気ガスの空燃比を一時的にリッチにし、それによって NO_x 吸収剤47から NO_x を放出させるようにしている。

ところで白金Pt46は本来的に低温での活性を有している。しかしながら NO_x 吸収剤47の塩基性はかなり強く、そのために白金Pt46の低温での活性、即ち酸化性が弱められてしまう。その結果、 NO_x 吸蔵触媒11の温度TCが低下するとNOの酸化作用が弱まり、 NO_x 浄化率が低下する。図24の実線は図4に示す値と同じであって排気浄化触媒11による NO_x 浄化率と排気浄化触媒11の温度TCとの関係を示しており、図24の破線は NO_x 吸蔵触媒29による NO_x 浄化率と NO_x 吸蔵触媒29の温度TCとの関係を示している。この実施例では図24からわかるように NO_x 吸蔵触媒29の温度TCがほぼ250℃よりも低くなると NO_x 浄化率は急速に低下する。

一方、排気ガス中には SO_2 も含まれており、この SO_2 は白金Pt46において酸化されて SO_3 となる。次いでこの SO_3 は NO_x 吸収剤47内に吸収されて酸化バリウム BaO と結合しながら、硫酸イオン SO_4^{2-} の形で NO_x 吸収剤47内に拡散し、安定した硫酸塩 BaSO_4 を生成する。しかしながら NO_x 吸収剤47が強い塩基性を有するためにこの硫酸塩 BaSO_4 は安定していて分解しづらく、排気ガスの空燃比を単にリッチにただけでは硫酸塩

BaSO_4 は分解されずにそのまま残る。従って NO_x 吸収剤 47 内には時間が経過するにつれて硫酸塩 BaSO_4 が増大することになり、斯くして時間が経過するにつれて NO_x 吸収剤 47 が吸収しうる NO_x 量が低下することになる。

ところが、 NO_x 吸蔵触媒 29 の温度を 600°C 以上まで上昇させた状態で排気ガスの空燃比をリッチにすると NO_x 吸収剤 47 から SO_x が放出される。従ってこの実施例では NO_x 吸収剤 47 に吸収されている SO_x 量が増大したときには NO_x 吸蔵触媒 29 の温度を 600°C 以上まで上昇させて排気ガスの空燃比をリッチにするようにしている。

以上の説明からわかるように、この実施例では表面上に塩基点の存在する担体 50 を用いると共に担体 50 の表面上に、リーン空燃比のもとで NO_x を吸収しうる NO_x 吸収剤の層を形成することなく貴金属触媒 51 を分散して担持させた排気浄化触媒 11 と、担体 45 の表面上に、リーン空燃比のもとで NO_x を吸収しうる NO_x 吸収剤 47 の層を形成すると共に貴金属触媒 46 を分散して担持させた NO_x 吸蔵触媒 29 とが機関排気通路内に直列に配置され、排気ガス中の NO_x が主に排気浄化触媒 11 によって浄化されているときには排気浄化触媒 11 の担体 50 の表面上に担持された貴金属触媒 51 の表面全体が酸素被毒を受ける前に排気浄化触媒 11 に流入する排気ガスの空燃比がリーンからリッチに一時的に切換えられ、排気ガス中の NO_x が主に NO_x 吸蔵触媒 29 によって浄化されているときには NO_x 吸蔵触媒 29 の NO_x 吸蔵能力が飽和する前に NO_x 吸蔵触媒 29 に流入する排気ガスの空燃比がリーンからリッチに一時的に切換えられる。

なお、この場合、図 24 からわかるように排気浄化触媒 11 の温度が設定温度 T_s よりも低い第 1 の温度領域にあるときには排気ガ

ス中の NO_x が主に排気浄化触媒 11 によって浄化され、 NO_x 吸蔵触媒 29 の温度が第 1 の温度領域よりも高温側の、即ち設定温度 T_s よりも高い第 2 の温度領域にあるときには排気ガス中の NO_x が主に NO_x 吸蔵触媒 29 によって浄化される。図 24 に示す例ではこの設定温度 T_s はほぼ 250°C である。

また、図 24 における触媒の温度 T_C としては、排気浄化触媒 11 の温度および NO_x 吸蔵触媒 29 の温度を代表する代表温度が用いられ、この代表温度 T_C としては温度センサ 48 により検出された NO_x 吸蔵触媒 29 の温度、或いは温度センサ 20 により検出された排気浄化触媒 11 の温度、或いは温度センサ 49 により検出された排気ガス温が用いられる。この場合、代表温度 T_C が予め定められた設定温度 T_s 、例えば 250°C よりも低いときには排気浄化触媒 11 の温度が第 1 の温度領域にあると判断され、代表温度 T_C が予め定められた設定温度 T_s 、例えば 250°C よりも高いときには NO_x 吸蔵触媒 29 の温度が第 2 の温度領域にあると判断される。

次に NO_x および SO_x の処理について説明する。

この実施例においても排気浄化触媒 11 において主に NO_x が浄化されているときには排気浄化触媒 11 の貴金属触媒、例えば白金 Pt 51 の酸素被毒量が図 5 C に示されるマップを用いて算出され、算出された酸素被毒量が予め定められた許容値を越えたときに排気ガスの空燃比がリーンからリッチに切換えられ、それによって白金 Pt 51 の酸素被毒が解消される。

図 25 は酸素被毒の解消制御および SO_x の放出制御のタイムチャートを示している。この図 25 に示されている制御は図 6 に示されている制御と実質的に同一である。即ち、図 25 に示されるように酸素被毒量 W の積算値 ΣW が許容値 W_X を越える毎に還元剤供給弁 13 から還元剤が供給され、排気浄化触媒 11 に流入する排気ガ

スの空燃比 A/F がリーンからリッチに一時的に切換えられる。このとき白金 Pt 51 の酸素被毒は解消され、触媒担体 50 上に吸着又は保持されている NO_x が触媒担体 50 から放出され、還元される。

一方、排気浄化触媒 11 上に保持されている SO_x 量の積算値 ΣSO_x も算出されており、この SO_x 量の積算値 ΣSO_x が許容値 SX を越えると排気浄化触媒 11 からの SO_x 放出作用が行われる。即ち、まず初めに図 7 の (II) ~ (IV) に示す方法によって排気浄化触媒 11 の温度 TC が SO_x 放出温度 TX に達するまで上昇せしめられる。この SO_x 放出温度 TX は前述したように触媒担体 51 に添加剤 52 が添加されていないときにはほぼ $500^\circ C$ であり、触媒担体 51 に添加剤 52 が添加されているときには添加剤 52 の添加量に応じたほぼ $500^\circ C$ から $550^\circ C$ の間の温度である。

排気浄化触媒 11 の温度 TC が SO_x 放出温度 TX に達すると排気浄化触媒 11 に流入する排気ガスの空燃比がリーンからリッチに切換えられ、排気浄化触媒 11 からの SO_x の放出が開始される。 SO_x が放出されている間、排気浄化触媒 11 の温度 TC は SO_x 放出温度 TX 以上に保持され、排気ガスの空燃比はリッチに維持される。次いで SO_x 放出作用が完了すると排気浄化触媒 11 の昇温作用は停止され、排気ガスの空燃比がリーンに戻される。

また、この実施例では、 NO_x 吸蔵触媒 29 において主に NO_x の浄化が行われているときには NO_x 吸蔵触媒 29 の NO_x 吸収剤 47 に吸収された吸収 NO_x 量を算出し、算出された吸収 NO_x 量が予め定められた許容値を越えたときに排気ガスの空燃比をリーンからリッチに切換え、それによって NO_x 吸収剤 47 から NO_x が放出せしめられる。

単位時間当りに機関から排出される NO_x 量は燃料噴射量 Q と機関回転数 N の関数であり、従って単位時間当りに NO_x 吸収剤47に吸収される NO_x 吸収量 NOXA は燃料噴射量 Q と機関回転数 N の関数となる。この実施例では燃料噴射量 Q と機関回転数 N に応じた単位時間当りの NO_x 吸収量 NOXA が予め実験により求められており、この NO_x 吸収量 NOXA が燃料噴射量 Q と機関回転数 N の関数として図26Aに示すようにマップの形で予めROM32内に記憶されている。

一方、図26Bは NO_x 吸収剤47への NO_x 吸収率 KN と NO_x 吸蔵触媒29の温度 TC との関係を示している。この NO_x 吸収率 KN は NO_x 吸蔵触媒29の温度 TC に対して図24の破線で示される NO_x 吸収率と同様な傾向を有しており、 NO_x 吸収剤45への実際の NO_x 吸収量は NOXA と KN との積で表わされる。

図27は NO_x および SO_x の放出制御のタイムチャートを示している。図27に示されるように NO_x 吸収量 $\text{NOXA} \cdot KN$ の積算値 ΣNOX が許容値 NX を越える毎に還元剤供給弁13から還元剤が供給され、 NO_x 吸蔵触媒29に流入する排気ガスの空燃比 A/F がリーンからリッチに一時的に切換えられる。このとき NO_x が NO_x 吸収剤47から放出され、還元される。

一方、 NO_x 吸収剤47に吸収されている SO_x 量の積算値 ΣSOX2 も算出されており、この SO_x 量の積算値 ΣSOX2 が許容値 $SX2$ を越えると NO_x 吸収剤47からの SO_x 放出作用が行われる。即ち、まず初めに図7の(II)～(IV)に示す方法によって NO_x 吸蔵触媒29の温度 TC が SO_x 放出温度 $TX2$ に達するまで上昇せしめられる。この SO_x 放出温度 $TX2$ は 600°C 以上である。

NO_x 吸蔵触媒29の温度 TC が SO_x 放出温度 $TX2$ に達する

と NO_x 吸蔵触媒 29 に流入する排気ガスの空燃比がリーンからリッチに切換えられ、 NO_x 吸収剤 47 からの SO_x の放出が開始される。 SO_x が放出されている間、 NO_x 吸蔵触媒 29 の温度 T_C は SO_x 放出温度 T_X 2 以上に保持され、排気ガスの空燃比はリッチに維持される。次いで SO_x 放出作用が完了すると NO_x 吸蔵触媒 29 の昇温作用は停止され、排気ガスの空燃比がリーンに戻される。

なお、図 27 に示す t_0 と図 25 に示す t_0 とは同一時間を表わしており、従って NO_x 吸収剤 47 から NO_x を放出させるときのリッチの間隔および NO_x 吸収剤 45 から SO_x を放出させるときのリッチ時間は排気浄化触媒 11 における酸素被毒解消のためのリッチの間隔および SO_x 放出のためのリッチ時間に比べて夫々かなり長くなる。

図 28 は還元剤供給弁 13 からの還元剤の供給制御ルーチンを示しており、このルーチンは一定時間毎の割込みによって実行される。

図 28 を参照するとまず初めにステップ 600 において、 NO_x 吸蔵触媒 29 および排気浄化触媒 11 の温度を代表する代表温度 T_C が設定温度 T_s 、例えば 250°C よりも低いか否かが判別される。 $T_C < T_s$ のときにはステップ 601 に進んで図 5 (C) に示されるマップから単位時間当りの酸素被毒量 W が算出される。次いでステップ 602 では酸素被毒量 W を ΣW に加算することによって酸素被毒量の積算値 ΣW が算出される。次いでステップ 603 では酸素被毒量の積算値 ΣW が許容値 W_X を越えたか否か、即ち白金 51 の表面全体が酸素被毒を受ける少し前であるか否かが判別される。 $\Sigma W \leq W_X$ のときにはステップ 605 にジャンプする。これに対して $\Sigma W > W_X$ のときにはステップ 604 に進んで被毒解消処理が行

われ、次いでステップ 605 に進む。

ステップ 605 では燃料噴射量 Q に定数 k_1 を乗算した値 $k_1 \cdot Q$ が ΣSOX_1 に加算される。この ΣSOX_1 は排気浄化触媒 11 上に保持された SO_x 量の積算値を表わしている。次いでステップ 606 では SO_x 量の積算値 ΣSOX_1 が許容値 SX_1 を越えたか否かが判別される。 $\Sigma SOX_1 \leq SX_1$ のときには処理サイクルを完了し、 $\Sigma SOX_1 > SX_1$ になるとステップ 607 に進んで SO_x 放出処理 I が行われる。

一方、ステップ 600 において $TC \geq Ts$ であると判別されたときにはステップ 608 に進んで図 26A に示されるマップから単位時間当りの NO_x 吸収量 $NOXA$ と、図 26B に示される NO_x 吸収率 KN が算出される。次いでステップ 609 では実際の NO_x 吸収量 $KN \cdot NOXA$ を ΣNOX に加算することによって NO_x 吸収量の積算値 ΣNOX が算出される。次いでステップ 610 では NO_x 吸収量の積算値 ΣNOX が許容値 NX を越えたか否かが判別される。 $\Sigma NOX \leq NX$ のときにはステップ 612 にジャンプする。これに対して $\Sigma NOX > NX$ のときにはステップ 611 に進んで NO_x 放出処理が行われ、次いでステップ 612 に進む。

ステップ 612 では燃料噴射量 Q に定数 k_2 を乗算した値 $k_2 \cdot Q$ が ΣSOX_2 に加算される。この ΣSOX_2 は NO_x 吸収剤 47 内に吸収された SO_x 量の積算値を表わしている。次いでステップ 613 では SO_x 量の積算値 ΣSOX_2 が許容値 SX_2 を越えたか否かが判別される。 $\Sigma SOX_2 \leq SX_2$ のときには処理サイクルを完了し、 $\Sigma SOX_2 > SX_2$ になるとステップ 614 に進んで SO_x 放出処理 II が行われる。

図 29 は図 28 のステップ 604 で実行される被毒解消処理ルーチンを示している。

図 29 を参照すると、まず初めにステップ 620 において排気ガスの空燃比を例えば 13 程度のリッチ空燃比とするのに必要な還元剤の供給量が算出される。次いでステップ 621 では還元剤の供給時間が算出される。この還元剤の供給時間は通常 10 秒以下である。次いでステップ 622 では還元剤供給弁 13 からの還元剤の供給が開始される。次いでステップ 623 ではステップ 621 において算出された還元剤の供給時間が経過したか否かが判別される。還元剤の供給時間が経過していないときには再びステップ 623 に戻る。このとき還元剤の供給が続行され、排気ガスの空燃比が 13 程度のリッチ空燃比に維持される。これに対し、還元剤の供給時間が経過したとき、即ち白金 51 の酸素被毒が解消されたときにはステップ 624 に進んで還元剤の供給が停止され、次いでステップ 625 に進んで ΣW がクリアされる。次いで図 28 のステップ 605 に進む。

図 30 は図 28 のステップ 607 で実行される SO_x 放出処理 I の処理ルーチンを示している。

図 30 を参照すると、まず初めにステップ 630 において排気浄化触媒 11 の昇温制御が行われる。即ち、燃料噴射弁 3 からの燃料噴射パターンが図 7 の (II) から (IV) に示すいずれかの噴射パターンに変更される。燃料噴射パターンが図 7 の (II) から (IV) に示すいずれかの噴射パターンに変更されると排気ガス温が上昇し、斯くして排気浄化触媒 11 の温度が上昇する。次いでステップ 631 に進み、排気浄化触媒 11 の温度を代表する代表温度 TC が SO_x 放出温度 $TX1$ 以上になったか否かが判別される。 $TC < TX1$ のときには再びステップ 631 に戻る。これに対して $TC \geq TX1$ になるとステップ 632 に進んで排気ガスの空燃比を例えば 14 程度のリッチ空燃比とするのに必要な還元剤の供給量が算出される。

次いでステップ 6 3 3 では還元剤の供給時間が算出される。この還元剤の供給時間は数分程度である。次いでステップ 6 3 4 では還元剤供給弁 1 3 からの還元剤の供給が開始される。次いでステップ 6 3 5 ではステップ 6 3 3 において算出された還元剤の供給時間が経過したか否かが判別される。還元剤の供給時間が経過していないときにはステップ 6 3 5 に戻る。このとき還元剤の供給が続行され、排気ガスの空燃比が 1 4 程度のリッチ空燃比に維持される。これに対し、還元剤の供給時間が経過したとき、即ち排気浄化触媒 1 1 に保持されている SO_x の放出が完了したときにはステップ 6 3 6 に進んで還元剤の供給が停止される。次いでステップ 6 3 7 では排気浄化触媒 1 1 の昇温作用が停止され、次いでステップ 6 3 8 に進んで ΣSOX 1 および ΣW がクリアされる。

図 3 1 は図 2 8 のステップ 6 1 1 で実行される NO_x 放出処理ルーチンを示している。

図 3 1 を参照すると、まず初めにステップ 6 4 0 において排気ガスの空燃比を例えば 1 3 程度のリッチ空燃比とするのに必要な還元剤の供給量が算出される。次いでステップ 6 4 1 では還元剤の供給時間が算出される。この還元剤の供給時間は通常 1 0 秒以下である。次いでステップ 6 4 2 では還元剤供給弁 1 3 からの還元剤の供給が開始される。次いでステップ 6 4 3 ではステップ 6 4 1 において算出された還元剤の供給時間が経過したか否かが判別される。還元剤の供給時間が経過していないときにはステップ 6 4 3 に戻る。このとき還元剤の供給が続行され、排気ガスの空燃比が 1 3 程度のリッチ空燃比に維持される。これに対し、還元剤の供給時間が経過したとき、即ち NO_x 吸収剤 4 7 からの NO_x 放出作用が完了したときにはステップ 6 4 4 に進んで還元剤の供給が停止され、次いでステップ 6 4 5 に進んで ΣNOX がクリアされる。次いで図 2 8 のス

ステップ 6 1 2 に進む。

図 3 2 は図 2 8 のステップ 6 1 4 において実行される SO_x 放出処理 II の処理ルーチンを示している。

図 3 2 を参照すると、まず初めにステップ 6 5 0 において NO_x 吸蔵触媒 2 9 の昇温制御が行われる。即ち、燃料噴射弁 3 からの燃料噴射パターンが図 7 の (II) から (IV) に示すいずれかの噴射パターンに変更される。燃料噴射パターンが図 7 の (II) から (IV) に示すいずれかの噴射パターンに変更されると排気ガス温が上昇し、斯くして NO_x 吸蔵触媒 2 9 の温度が上昇する。次いでステップ 6 5 1 に進み、 NO_x 吸蔵触媒 2 9 の温度を代表する代表温度 T_C が SO_x 放出温度 T_{X2} 以上になったか否かが判別される。 $T_C < T_{X2}$ のときにはステップ 6 5 1 に戻る。これに対して $T_C \geq T_{X2}$ になるとステップ 6 5 2 に進んで排気ガスの空燃比を例えば 1 4 程度のリッチ空燃比とするのに必要な還元剤の供給量が算出される。次いでステップ 6 5 3 では還元剤の供給時間が算出される。この還元剤の供給時間は 1 0 分前後である。次いでステップ 6 5 4 では還元剤供給弁 1 3 からの還元剤の供給が開始される。次いでステップ 6 5 5 ではステップ 6 5 3 において算出された還元剤の供給時間が経過したか否かが判別される。還元剤の供給時間が経過していないときにはステップ 6 5 5 に戻る。このとき還元剤の供給が続行され、排気ガスの空燃比が 1 4 程度のリッチ空燃比に維持される。これに対し、還元剤の供給時間が経過したとき、即ち NO_x 吸収剤 4 7 に吸収されている SO_x の放出が完了したときにはステップ 6 5 6 に進んで還元剤の供給が停止される。次いでステップ 6 5 7 では NO_x 吸蔵触媒 2 9 の昇温作用が停止され、次いでステップ 6 5 8 に進んで ΣSO_x 2 および ΣNO_x がクリアされる。

図 3 3 に更に別の実施例を示す。この実施例では排気管 2 1 内に

配置されたセンサ 2 2 として、排気ガス中の NO_x 濃度を検出することのできる NO_x 濃度センサが用いられる。この NO_x 濃度センサ 2 2 は NO_x 濃度に比例した出力電圧 V を発生する。排気浄化触媒 1 1 では白金 Pt 5 1 の酸素被毒が進むと NO_x の浄化率が次第に低下し、その結果排気ガス中の NO_x 濃度が次第に増大する。従ってこの実施例では排気ガス中の NO_x 濃度から推定された酸素被毒量が予め定められた許容値を越えたとき、即ち NO_x 濃度センサ 2 2 の出力電圧 V が設定値 $VX1$ を越えたときに排気ガスの空燃比がリーンからリッチに切換えられる。

また、 NO_x 吸蔵触媒 2 9 では NO_x 吸収剤 4 7 の NO_x 吸収量が飽和に近づくと NO_x の浄化率が次第に低下し、その結果排気ガス中の NO_x 濃度が次第に増大する。従って NO_x 吸収剤 4 7 の吸収 NO_x 量は排気ガス中の NO_x 濃度から推定することができる。この実施例では排気ガス中の NO_x 濃度から推定された吸収 NO_x 量が予め定められた許容値を越えたとき、即ち NO_x 濃度センサ 2 2 の出力電圧 V が設定値 $VX2$ を越えたときに排気ガスの空燃比がリーンからリッチに切換えられる。

図 3 3 はこの実施例における還元剤供給弁 1 3 からの還元剤の供給制御ルーチンを示しており、このルーチンは一定時間毎の割込みによって実行される。

図 3 3 を参照するとまず初めにステップ 7 0 0 において、 NO_x 吸蔵触媒 2 9 および排気浄化触媒 1 1 の温度を代表する代表温度 TC が設定温度 TS 、例えば 250°C よりも低いか否かが判別される。 $TC < TS$ のときにはステップ 7 0 1 に進んで NO_x 濃度センサ 2 2 の出力電圧 V が設定値 $VX1$ を越えたか否かが判別される。 $V \leq VX1$ のときにはステップ 7 0 3 にジャンプする。これに対して $V > VX1$ になるとステップ 7 0 2 に進んで図 2 9 に示す被毒解消

処理ルーチンが実行される。次いでステップ 703 に進む。

ステップ 703 では燃料噴射量 Q に定数 k_1 を乗算した値 $k_1 \cdot Q$ が ΣSOX_1 に加算される。この ΣSOX_1 は排気浄化触媒 11 上に保持された SO_x 量の積算値を表わしている。次いでステップ 704 では SO_x 量の積算値 ΣSOX_1 が許容値 SX_1 を越えたか否かが判別される。 $\Sigma SOX_1 \leq SX_1$ のときには処理サイクルを完了し、 $\Sigma SOX_1 > SX_1$ になるとステップ 705 に進んで図 30 に示す SO_x 放出処理 I が行われる。

一方、ステップ 700 において $TC \geq Ts$ であると判別されたときにはステップ 706 に進んで NO_x 濃度センサ 22 の出力電圧 V が設定値 VX_2 を越えたか否かが判別される。 $V \leq VX_2$ のときにはステップ 708 にジャンプする。これに対して $V > VX_2$ になるとステップ 707 に進んで図 31 に示す NO_x 放出処理が実行される。次いでステップ 708 に進む。

ステップ 708 では燃料噴射量 Q に定数 k_2 を乗算した値 $k_2 \cdot Q$ が ΣSOX_2 に加算される。この ΣSOX_2 は NO_x 吸収剤 47 内に吸収された SO_x 量の積算値を表わしている。次いでステップ 709 では SO_x 量の積算値 ΣSOX_2 が許容値 SX_2 を越えたか否かが判別される。 $\Sigma SOX_2 \leq SX_2$ のときには処理サイクルを完了し、 $\Sigma SOX_2 > SX_2$ になるとステップ 710 に進んで図 32 に示す SO_x 放出処理 II が行われる。

図 34 および図 35 に更に別の実施例を示す。この実施例では排気管 21 内に配置されたセンサ 22 として排気ガスの空燃比を検出するための空燃比センサが用いられ、図 13 に示されるように排気浄化触媒 11 に流入する排気ガスの空燃比 $(A/F)_{in}$ がリーンからリッチに切換えられた後、排気浄化触媒 11 から流出する排気ガスの空燃比 $(A/F)_{out}$ がリッチになったときに白金 Pt_5

1の酸素被毒が解消されたと判断され、このとき排気ガスの空燃比がリッチからリーンに切換えられる。

また、この実施例では NO_x 吸蔵触媒29の NO_x 吸収剤47から NO_x を放出すべく排気ガスの空燃比がリッチにされたときに空燃比センサ22の出力の変化から NO_x 吸収剤47からの NO_x 放出作用が完了したか否かが判断され、 NO_x 吸収剤47からの NO_x 放出作用が完了したと判断されたときに排気ガスの空燃比がリッチからリーンに切換えられる。

具体的に言うところの場合でも図13に示されるように NO_x 吸蔵触媒29に流入する排気ガスの空燃比 $(A/F)_{in}$ がリーンからリッチに切換えられると、即ち還元剤供給弁13から還元剤が供給されると還元剤、即ち炭化水素は NO_x 吸収剤47から放出される NO_x を還元するために使用され、 NO_x 吸収剤47から NO_x が放出され続けている間、 NO_x 吸蔵触媒29から流出する排気ガスの空燃比 $(A/F)_{out}$ はほぼ理論空燃比或いはややリーンに維持される。次いで NO_x 吸収剤47から NO_x が放出しなくなると炭化水素は NO_x 吸蔵触媒29を通り抜けるので NO_x 吸蔵触媒29から流出する排気ガスの空燃比 $(A/F)_{out}$ はリッチになる。従って NO_x 吸蔵触媒29に流入する排気ガスの空燃比 $(A/F)_{in}$ がリーンからリッチに切換えられた後、 NO_x 吸蔵触媒29から流出する排気ガスの空燃比 $(A/F)_{out}$ がリッチになったときに NO_x 吸収剤47からの NO_x 放出作用が完了したと判断することができる。

この実施例における還元剤の供給制御は図28に示すルーチンを用いて行われる。ただし、図28のステップ604における被毒解消処理は図34に示すルーチンが使用され、図28のステップ611における NO_x 放出処理は図35に示すルーチンが使用される。

図 3 4 に示される被毒解消処理ルーチンを参照すると、まず初めにステップ 8 0 0 において排気ガスの空燃比を例えば 1 3 程度のリッチ空燃比とするのに必要な還元剤の供給量が算出される。次いでステップ 8 0 1 に進んで還元剤供給弁 1 3 からの還元剤の供給が開始される。次いでステップ 8 0 2 では空燃比センサ 2 2 により検出された排気ガスの空燃比 (A/F) out がリッチになったか否かが判別される。空燃比 (A/F) out がリッチでないときにはステップ 8 0 2 に戻る。これに対して空燃比 (A/F) out がリッチになると、即ち白金 5 1 の酸素被毒が解消されるとステップ 8 0 3 に進んで還元剤の供給が停止され、次いでステップ 8 0 4 に進んで ΣW がクリアされる。次いで図 2 8 のステップ 6 0 5 に進む。

一方、図 3 5 に示される NO_x 放出処理ルーチンを参照すると、まず初めにステップ 8 1 0 において排気ガスの空燃比を例えば 1 3 程度のリッチ空燃比とするのに必要な還元剤の供給量が算出される。次いでステップ 8 1 1 に進んで還元剤供給弁 1 3 からの還元剤の供給が開始される。次いでステップ 8 1 2 では空燃比センサ 2 2 により検出された排気ガスの空燃比 (A/F) out がリッチになったか否かが判別される。空燃比 (A/F) out がリッチでないときにはステップ 8 1 2 に戻る。これに対して空燃比 (A/F) out がリッチになると、即ち NO_x 吸収剤 4 7 からの NO_x の放出作用が完了するとステップ 8 1 3 に進んで還元剤の供給が停止され、次いでステップ 8 1 4 に進んで ΣNO_x がクリアされる。次いで図 2 8 のステップ 6 1 2 に進む。

図 3 6 および図 3 7 に更に別の実施例を示す。

図 3 6 に示されるようにこの実施例でも図 2 1 に示される実施例と同様に機関排気通路の上流側に NO_x 吸蔵触媒 2 9 が配置されており、機関排気通路の下流側に排気浄化触媒 1 1 が配置されている。

。ただし、この実施例では NO_x 吸蔵触媒 29 の上流側に酸化触媒のような酸性質の触媒 70 が配置されている。また、図 36 には、 NO_x 吸蔵触媒 29 又は排気浄化触媒 11 から SO_x を放出させるべく昇温制御を行ったときの排気ガス温の変化と、各触媒 70, 29, 11 の塩基性の強さ、即ち塩基性度が示されている。

前述したように NO_x 吸蔵触媒 29 の NO_x 吸収剤 47 の塩基性はかなり強く、排気浄化触媒 11 の塩基性は弱い。言い換えると、 NO_x 吸蔵触媒 29 の塩基性度は排気浄化触媒 11 の塩基性度に比べてかなり高い。この場合、前述したように触媒の塩基性度が高くなるとそれに伴って SO_x の保持力が強くなり、 SO_x の保持力が強くなると触媒の温度を上昇させても SO_x が容易に放出しなくなる。即ち、図 37 に示されるように SO_x の放出温度は触媒の塩基性度が高くなるにつれて高くなる。

一方、 SO_x を放出すべく昇温制御を行ったときの排気ガス温は上流側に位置する触媒の方が下流側に位置する触媒よりも高くなる。従って SO_x を放出させるという観点からみると NO_x 放出温度の高い触媒、即ち塩基性度の高い触媒を上流側に配置することが好ましい。即ち、 SO_x を放出させるという観点からみると、昇温制御時に触媒床温の高くなる触媒ほど塩基性度を高くすることが好ましいと言える。図 21 および図 36 に示される実施例ではこのような観点からみると排気浄化触媒 11 と NO_x 吸蔵触媒 29 の配列順序が触媒の塩基性の強さに応じて決定されており、塩基性の強い方の触媒、即ち NO_x 吸蔵触媒 29 が塩基性の弱い方の触媒、即ち排気浄化触媒 11 よりも上流側に配置されている。

なお、排気ガスの昇温作用は排気ガス中の未燃 HC の酸化反応熱によるものが最も強力である。従って図 36 に示す実施例ではそのために NO_x 吸蔵触媒 29 の上流側に酸性質の触媒 70 が配置され

ている。

ところで図 2 1 および図 3 6 に示される NO_x 吸蔵触媒 2 9 は図 1 5 A および図 1 5 B に示されるパティキュレートフィルタから構成することもできる。

このように NO_x 吸蔵触媒 2 9 をパティキュレートフィルタから構成した場合には、各排気ガス流入通路 6 0 および各排気ガス流出通路 6 1 の周壁面、即ち各隔壁 6 4 の両側表面上および隔壁 6 4 内の細孔内壁面上にはアルミナからなる触媒担体の層が形成され、図 2 2 に示される如くこの触媒担体 4 5 上には貴金属触媒 4 6 と NO_x 吸収剤 4 7 とが担持されている。なお、この場合も貴金属触媒として白金 Pt が用いられている。このように NO_x 吸蔵触媒 2 9 をパティキュレートフィルタから構成した場合でも排気ガスの空燃比がリーンのときに NO_x 吸収剤 4 7 に NO_x および SO_x が吸収され、従ってこの場合にも図 2 7 に示す NO_x 吸蔵触媒 2 9 に対する NO_x および SO_x 放出制御と同様の NO_x および SO_x 放出制御が行われる。

また、 NO_x 吸蔵触媒 2 9 をパティキュレートフィルタから構成した場合には、排気ガス中に含まれるパティキュレートがパティキュレートフィルタ内に捕獲され、捕獲されたパティキュレートは排気ガス熱によって順次燃焼せしめられる。もし多量のパティキュレートがパティキュレートフィルタ上に推積した場合には噴射パターンが図 7 の噴射パターン (II) から (IV) のいずれかに切換えられ、或いは還元剤供給弁 1 3 から還元剤が供給され、それによって排気ガス温が上昇せしめられて推積したパティキュレートが着火燃焼せしめられる。

図 3 8 から図 4 1 に NO_x 吸蔵触媒 2 9 と排気浄化触媒 1 1 の種々の配列例を示す。

図 3 8 に示す例では排気浄化触媒 1 1 が NO_x 吸蔵触媒 2 9 の上流側に配置される。この場合には排気ガス温が低いときであっても排気浄化触媒 1 1 によって NO_x を浄化することが可能となる。また、排気ガスがリーンのときには排気浄化触媒 1 1 において排気ガス中に含まれる NO の一部は NO_2 に変換され、この NO_2 は容易に NO_x 吸蔵触媒 2 9 に吸蔵される。一方、排気ガスの空燃比をリッチにするために還元剤供給弁 1 3 から還元剤が供給されたとき、この還元剤は排気浄化触媒 1 1 において低分子量の炭化水素に改質される。従って NO_x 吸蔵触媒 2 9 の NO_x 吸収剤 4 7 から放出された NO_x を良好に還元することができる。

一方、図 3 8 に示す例において NO_x 吸蔵触媒 2 9 をパティキュレートフィルタから構成することもできる。この場合には排気浄化触媒 1 1 において生成された NO_2 によってパティキュレートフィルタ上に堆積したパティキュレートの酸化が促進される ($\text{NO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$)。

図 3 9 に示す例では NO_x 吸蔵触媒 2 9 の上流および下流に夫々排気浄化触媒 1 1 が配置されている。この場合、 NO_x 吸蔵触媒 2 9 をパティキュレートフィルタから構成することができる。

図 4 0 に示す例では NO_x 吸蔵触媒 2 9 の下流に排気浄化触媒 1 1 が配置され、 NO_x 吸蔵触媒 2 9 の上流にモノリス触媒 7 1 が配置される。このモノリス触媒 7 1 の上流側半分が排気浄化触媒 1 1 からなり、下流側半分が NO_x 吸蔵触媒 2 9 からなる。この例においても NO_x 吸蔵触媒 2 9 をパティキュレートフィルタから構成することができる。

図 4 1 に示す例では機関排気通路内にモノリス触媒 7 2 が配置される。このモノリス触媒 7 2 の中央部は NO_x 吸蔵触媒 2 9 からなり、上流部および下流部は排気浄化触媒 1 1 からなる。この例にお

いても NO_x 吸蔵触媒 29 をパティキュレートフィルタから構成することができる。

次に排気浄化触媒 11 等を昇温し、排気ガスの空燃比をリッチにするのに適した低温燃焼方法について説明する。

図 1 等に表示される圧縮着火式内燃機関では EGR 率 (EGR ガス量 / (EGR ガス量 + 吸入空気量)) を増大していくとスモークの発生量が次第に増大してピークに達し、更に EGR 率を高めていくと今度はスモークの発生量が急激に低下する。このことについて EGR ガスの冷却度合を変えたときの EGR 率とスモークとの関係を示す図 42 を参照しつつ説明する。なお、図 42 において曲線 A は EGR ガスを強力に冷却して EGR ガス温をほぼ 90°C に維持した場合を示しており、曲線 B は小型の冷却装置で EGR ガスを冷却した場合を示しており、曲線 C は EGR ガスを強制的に冷却していない場合を示している。

図 42 の曲線 A で示されるように EGR ガスを強力に冷却した場合には EGR 率が 50 パーセントよりも少し低いところでスモークの発生量がピークとなり、この場合には EGR 率をほぼ 55 パーセント以上にすればスモークがほとんど発生しなくなる。一方、図 42 の曲線 B で示されるように EGR ガスを少し冷却した場合には EGR 率が 50 パーセントよりも少し高いところでスモークの発生量がピークとなり、この場合には EGR 率をほぼ 65 パーセント以上にすればスモークがほとんど発生しなくなる。また、図 42 の曲線 C で示されるように EGR ガスを強制的に冷却していない場合には EGR 率が 55 パーセントの付近でスモークの発生量がピークとなり、この場合には EGR 率をほぼ 70 パーセント以上にすればスモークがほとんど発生しなくなる。

このように EGR ガス率を 55 パーセント以上にするとスモーク

が発生しなくなるのは、EGRガスの吸熱作用によって燃焼時における燃料および周囲のガス温がさほど高くならず、即ち低温燃焼が行われ、その結果炭化水素が煤まで成長しないからである。

この低温燃焼は、空燃比にかかわらずにスモークの発生を抑制しつつ NO_x の発生量を低減することができるという特徴を有する。即ち、空燃比がリッチにされると燃料が過剰となるが燃焼温度が低い温度に抑制されているために過剰な燃料は煤まで成長せず、斯くしてスモークが発生することがない。また、このとき NO_x も極めて少量しか発生しない。一方、平均空燃比がリーンるとき、或いは空燃比が理論空燃比のときでも燃焼温度が高くなれば少量の煤が生成されるが低温燃焼下では燃焼温度が低い温度に抑制されているためにスモークは全く発生せず、 NO_x も極めて少量しか発生しない。

一方、この低温燃焼を行うと燃料およびその周囲のガス温は低くなるが排気ガス温は上昇する。このことについて図43Aおよび図43Bを参照しつつ説明する。

図43Aの実線は低温燃焼が行われたときの燃焼室5内の平均ガス温 T_g とクランク角との関係を示しており、図43Aの破線は通常の燃焼が行われたときの燃焼室5内の平均ガス温 T_g とクランク角との関係を示している。また、図43Bの実線は低温燃焼が行われたときの燃料およびその周囲のガス温 T_f とクランク角との関係を示しており、図43Bの破線は通常の燃焼が行われたときの燃料およびその周囲のガス温 T_f とクランク角との関係を示している。

低温燃焼が行われているときには通常の燃焼が行われているときに比べてEGRガス量が多く、従って図43Aに示されるように圧縮上死点前は、即ち圧縮行程中は実線で示す低温燃焼時における平均ガス温 T_g のほうが破線で示す通常の燃焼時における平均ガス温

T_g よりも高くなっている。なお、このとき図43Bに示されるように燃料およびその周囲のガス温 T_f は平均ガス温 T_g とほぼ同じ温度になっている。

次いで圧縮上死点付近において燃焼が開始されるがこの場合、低温燃焼が行われているときには図43Bの実線で示されるようにEGRガスの吸熱作用により燃料およびその周囲のガス温 T_f はさほど高くない。これに対して通常の燃焼が行われている場合には燃料周りに多量の酸素が存在するために図43Bの破線で示されるように燃料およびその周囲のガス温 T_f は極めて高くなる。このように通常の燃焼が行われた場合には燃料およびその周囲のガス温 T_f は低温燃焼が行われている場合に比べてかなり高くなるが大部分を占めるそれ以外のガスの温度は低温燃焼が行われている場合に比べて通常の燃焼が行われている場合の方が低くなっており、従って図43Aに示されるように圧縮上死点付近における燃焼室2内の平均ガス温 T_g は低温燃焼が行われている場合の方が通常の燃焼が行われている場合に比べて高くなる。その結果、図43Aに示されるように燃焼が完了した後の燃焼室2内の既燃ガス温は低温燃焼が行われた場合の方が通常の燃焼が行われた場合に比べて高くなり、斯くして低温燃焼を行うと排気ガス温が高くなる。

ところで機関の要求トルク T_Q が高くなると、即ち燃料噴射量が多くなると燃焼時における燃料および周囲のガス温が高くなるために低温燃焼を行うのが困難となる。即ち、低温燃焼を行いうるのは燃焼による発熱量が比較的少ない機関中低負荷運転時に限られる。図44において領域Iは煤の発生量がピークとなる不活性ガス量よりも燃焼室5の不活性ガス量が多い第1の燃焼、即ち低温燃焼を行わせることのできる運転領域を示しており、領域IIは煤の発生量がピークとなる不活性ガス量よりも燃焼室内の不活性ガス量が少ない

第 2 の燃焼、即ち通常の燃焼しか行わせることのできない運転領域を示している。

図 4 5 は運転領域 I において低温燃焼を行う場合の目標空燃比 A/F を示しており、図 4 6 は運転領域 I において低温燃焼を行う場合の要求トルク TQ に応じたスロットル弁 9 の開度、EGR 制御弁 15 の開度、EGR 率、空燃比、噴射開始時期 θS 、噴射完了時期 θE 、噴射量を示している。なお、図 4 6 には運転領域 II において行われる通常の燃焼時におけるスロットル弁 9 の開度等も合わせて示している。

図 4 5 および図 4 6 から運転領域 I において低温燃焼が行われているときには EGR 率が 55 パーセント以上とされ、空燃比 A/F が 15.5 から 18 程度のリーン空燃比とされることがわかる。なお、前述したように運転領域 I において低温燃焼が行われているときには空燃比をリッチにしてもスモークはほとんど発生しない。

このように低温燃焼が行われているときにはほとんどスモークを発生させることなく空燃比をリッチにすることができる。従って酸素被毒の解消或いは SO_x の放出のために排気ガスの空燃比をリッチにすべきときには低温燃焼を行い、低温燃焼のもとで空燃比をリッチにすることもできる。

また、上述したように低温燃焼を行うと排気ガス温が上昇する。従って SO_x の放出のため或いは推積したパーティキュレートを着火燃焼させるために排気ガス温を上昇すべきときに低温燃焼を行わせることもできる。

上述したように本発明によれば高い NO_x 浄化率を得ることができる。

請 求 の 範 囲

1. リーン空燃比のもとで燃焼が行われているときに発生する NO_x を排気通路内に配置された排気浄化触媒によって浄化するようにした内燃機関の排気浄化装置において、上記排気浄化触媒の触媒担体として担体表面上に塩基点の存在する担体を用い、該担体表面上に、 NO_x を吸収しうる NO_x 吸収剤の層を形成することなく貴金属触媒を分散して担持させ、貴金属触媒の表面全体が酸素被毒を受ける前に排気浄化触媒に流入する排気ガスの空燃比をリーンからリッチに一時的に切換えるようにした内燃機関の排気浄化装置。

2. 上記触媒担体がアルミナからなる請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

3. 上記触媒担体の内部にアルカリ金属、アルカリ土類金属又は希土類を含有せしめ、それによって触媒担体表面上の塩基点の数を増大するか又は塩基点における塩基性を強めるようにした請求項2に記載の内燃機関の排気浄化装置。

4. 上記貴金属触媒が白金からなる請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

5. 貴金属触媒の酸素被毒を継続的に解消するために排気ガスの空燃比がリーンからリッチに繰返し切換えられ、このときのリーン時間に対するリッチ時間の割合は、排気浄化触媒の温度が 200°C から 250°C のときに NO_x 浄化率が90パーセント以上となる割合に設定されている請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

6. 貴金属触媒の酸素被毒を継続的に解消するために排気ガスの空燃比がリーンからリッチに繰返し切換えられ、この空燃比のリーンからリッチへの切換作用は排気浄化触媒の温度が許容温度以上のときには禁止される請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

7. 貴金属触媒の酸素被毒量を算出するための手段を具備し、算出された酸素被毒量が予め定められた許容値を越えたときに排気ガスの空燃比がリーンからリッチに切換えられる請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

8. 貴金属触媒の酸素被毒量を推定するための手段を具備し、推定された酸素被毒量が予め定められた許容値を越えたときに排気ガスの空燃比がリーンからリッチに切換えられる請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

9. 排気浄化触媒から流出する排気ガス中の NO_x 濃度を検出するための NO_x 濃度センサを具備し、 NO_x 濃度センサにより検出された NO_x 濃度が設定値を越えたときに貴金属触媒の酸素被毒量が許容値を越えたと判断される請求項8に記載の内燃機関の排気浄化装置。

10. 貴金属触媒の酸素被毒が解消されたか否かを判断する手段を具備し、貴金属触媒の酸素被毒が解消されたと判断されたとときに排気ガスの空燃比がリッチからリーンに切換えられる請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

11. 排気浄化触媒から流出する排気ガスの空燃比を検出するための空燃比センサを具備し、排気浄化触媒に流入する排気ガスの空燃比がリーンからリッチに切換えられた後、排気浄化触媒から流出する排気ガスの空燃比がリッチになったときに貴金属触媒の酸素被毒が解消されたと判断される請求項10に記載の内燃機関の排気浄化装置。

12. 排気ガス中に含まれる NO_x および SO_x は排気浄化触媒において貴金属触媒により酸化された後に触媒担体上に保持される請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

13. 貴金属触媒の酸素被毒を解消すべく排気浄化触媒に流入す

る排気ガスの空燃比がリーンからリッチに一時的に切換えられたときに触媒担体上に保持されている NO_x が触媒担体上から放出され還元される請求項12に記載の内燃機関の排気浄化装置。

14. 触媒担体表面の塩基性の強さを、触媒担体表面上に SO_x が硫酸イオンの形で保持される強さに設定した請求項12に記載の内燃機関の排気浄化装置。

15. 触媒担体表面上に保持された SO_x を触媒担体表面上から放出させる際には排気浄化触媒の温度が SO_x 放出温度まで上昇せしめられた後、排気浄化触媒の温度を SO_x 放出温度に維持しつつ排気ガスの空燃比がリッチとされ、該 SO_x 放出温度がほぼ $500^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ である請求項14に記載の内燃機関の排気浄化装置。

16. 上記排気浄化触媒に代えて機関排気通路内にパティキュレートフィルタを配置し、上記触媒担体がパティキュレートフィルタ上にコーティングされている請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

17. 機関排気通路内にパティキュレートフィルタを配置し、パティキュレートフィルタの上流又は下流の排気通路内に上記排気浄化触媒を配置した請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

18. 機関排気通路内に、 NO_x を選択的に還元する機能を有し NO_x を吸収する機能を有さない NO_x 選択還元触媒を配置し、該 NO_x 選択還元触媒の上流又は下流の排気通路内に上記排気浄化触媒を配置した請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

19. NO_x 選択還元触媒上流の排気通路内に排気浄化触媒を配置すると共に NO_x 選択還元触媒と排気浄化触媒間の排気通路内に尿素水溶液を供給するための尿素供給弁を具備し、排気浄化触媒により高い NO_x 浄化率が得られるときには排気ガスの空燃比がリーンからリッチに繰返し切換えられ、 NO_x 選択還元触媒により高い

NO_x 浄化率が得られるときには尿素供給弁から尿素水溶液が供給される請求項 18 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

20. 担体表面上に、リーン空燃比のもとでNO_x を吸収しうるNO_x 吸収剤の層を形成すると共に貴金属触媒を分散して担持させたNO_x 吸蔵触媒を上記排気浄化触媒と直列に機関排気通路内に配置し、排気ガス中のNO_x が主に排気浄化触媒によって浄化されているときには排気浄化触媒の担体表面上に担持された貴金属触媒の表面全体が酸素被毒を受ける前に排気浄化触媒に流入する排気ガスの空燃比がリーンからリッチに一時的に切換えられ、排気ガス中のNO_x が主にNO_x 吸蔵触媒によって浄化されているときにはNO_x 吸蔵触媒のNO_x 吸蔵能力が飽和する前にNO_x 吸蔵触媒に流入する排気ガスの空燃比がリーンからリッチに一時的に切換えられる請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

21. 排気浄化触媒の温度が第 1 の温度領域にあるときに排気ガス中のNO_x が主に排気浄化触媒によって浄化され、NO_x 吸蔵触媒の温度が該第 1 の温度領域よりも高温側の第 2 の温度領域にあるときに排気ガス中のNO_x が主にNO_x 吸蔵触媒によって浄化される請求項 20 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

22. 排気浄化触媒の温度およびNO_x 吸蔵触媒の温度を代表する代表温度が予め定められた設定温度よりも低いときには排気浄化触媒の温度が第 1 の温度領域にあると判断されると共に該代表温度が予め定められた設定温度よりも高いときにはNO_x 吸蔵触媒の温度が第 2 の温度領域にあると判断され、排気浄化触媒の温度が第 1 の温度領域にあると判断されたときには排気浄化触媒の担体表面上に担持された貴金属触媒の表面全体が酸素被毒を受ける前に排気浄化触媒に流入する排気ガスの空燃比がリーンからリッチに一時的に切換えられ、NO_x 吸蔵触媒の温度が第 2 の温度領域にあると判断

されたときには NO_x 吸蔵触媒の NO_x 吸蔵能力が飽和する前に NO_x 吸蔵触媒に流入する排気ガスの空燃比がリーンからリッチに一時的に切換えられる請求項 21 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

23. NO_x 吸蔵触媒の担体表面上に担持された NO_x 吸収剤がアルカリ金属、アルカリ土類金属又は希土類からなる請求項 20 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

24. 排気ガス中に含まれる NO_x および SO_x はリーン空燃比のもとで、 NO_x 吸蔵触媒の担体表面上に担持された NO_x 吸収剤に吸収される請求項 20 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

25. NO_x 吸収剤に吸収された NO_x 吸収量を算出するための手段を具備し、算出された NO_x 吸収量が予め定められた許容値を越えたときに排気ガスの空燃比がリーンからリッチに切換えられる請求項 24 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

26. NO_x 吸収剤に吸収された NO_x 吸収量を推定するための手段を具備し、推定された NO_x 吸収量が予め定められた許容値を越えたときに排気ガスの空燃比がリーンからリッチに切換えられる請求項 24 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

27. NO_x 吸蔵触媒から流出する排気ガス中の NO_x 濃度を検出するための NO_x 濃度センサを具備し、 NO_x 濃度センサにより検出された NO_x 濃度が設定値を越えたときに NO_x 吸収剤の NO_x 吸収量が許容値を越えたと判断される請求項 24 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

28. NO_x 吸蔵触媒の NO_x 吸収剤に吸収された SO_x を NO_x 吸収剤から放出させる際には NO_x 吸蔵触媒の温度が SO_x 放出温度まで上昇せしめられた後、 NO_x 吸蔵触媒の温度を SO_x 放出温度に維持しつつ排気ガスの空燃比がリッチとされ、該 SO_x 放出温度がほぼ 600°C 以上である請求項 24 に記載の内燃機関の排気

浄化装置。

29. 排気浄化触媒と NO_x 吸蔵触媒の配列順序が触媒の塩基性の強さに応じて決定され、塩基性の強い方の触媒が塩基性の弱い方の触媒よりも上流側に配置される請求項20に記載の内燃機関の排気浄化装置。

30. NO_x 吸蔵触媒が排気浄化触媒の上流側に配置される請求項29に記載の内燃機関の排気浄化装置。

31. NO_x 吸蔵触媒の上流側に酸性質の触媒を配置した請求項30に記載の内燃機関の排気浄化装置。

32. 排気浄化触媒の上流に NO_x 吸蔵触媒を配置した請求項20に記載の内燃機関の排気浄化装置。

33. NO_x 吸蔵触媒がパティキュレートフィルタからなる請求項32に記載の内燃機関の排気浄化装置。

34. 排気浄化触媒の下流に NO_x 吸蔵触媒を配置した請求項20に記載の内燃機関の排気浄化装置。

35. NO_x 吸蔵触媒がパティキュレートフィルタからなる請求項34に記載の内燃機関の排気浄化装置。

36. NO_x 吸蔵触媒の上流および下流に夫々排気浄化触媒を配置した請求項20に記載の内燃機関の排気浄化装置。

37. NO_x 吸蔵触媒がパティキュレートフィルタからなる請求項36に記載の内燃機関の排気浄化装置。

38. 機関排気通路内に還元剤を供給することによって排気ガスの空燃比をリッチにするようにした請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

39. 機関が、再循環排気ガス量を増大していくと煤の発生量が次第に増大してピークに達し、再循環排気ガス量を更に増大すると煤がほとんど発生しなくなる機関からなり、再循環排気ガス量を煤

の発生量がピークとなる量よりも増大した状態で燃焼室内における空燃比をリッチにすることにより排気ガスの空燃比をリッチにするようにした請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

40. 機関が、再循環排気ガス量を増大していくと煤の発生量が次第に増大してピークに達し、再循環排気ガス量を更に増大すると煤がほとんど発生しなくなる機関からなり、排気浄化触媒の温度を上昇すべきときには再循環排気ガス量を煤の発生量がピークとなる量よりも増大させる請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

Fig.1

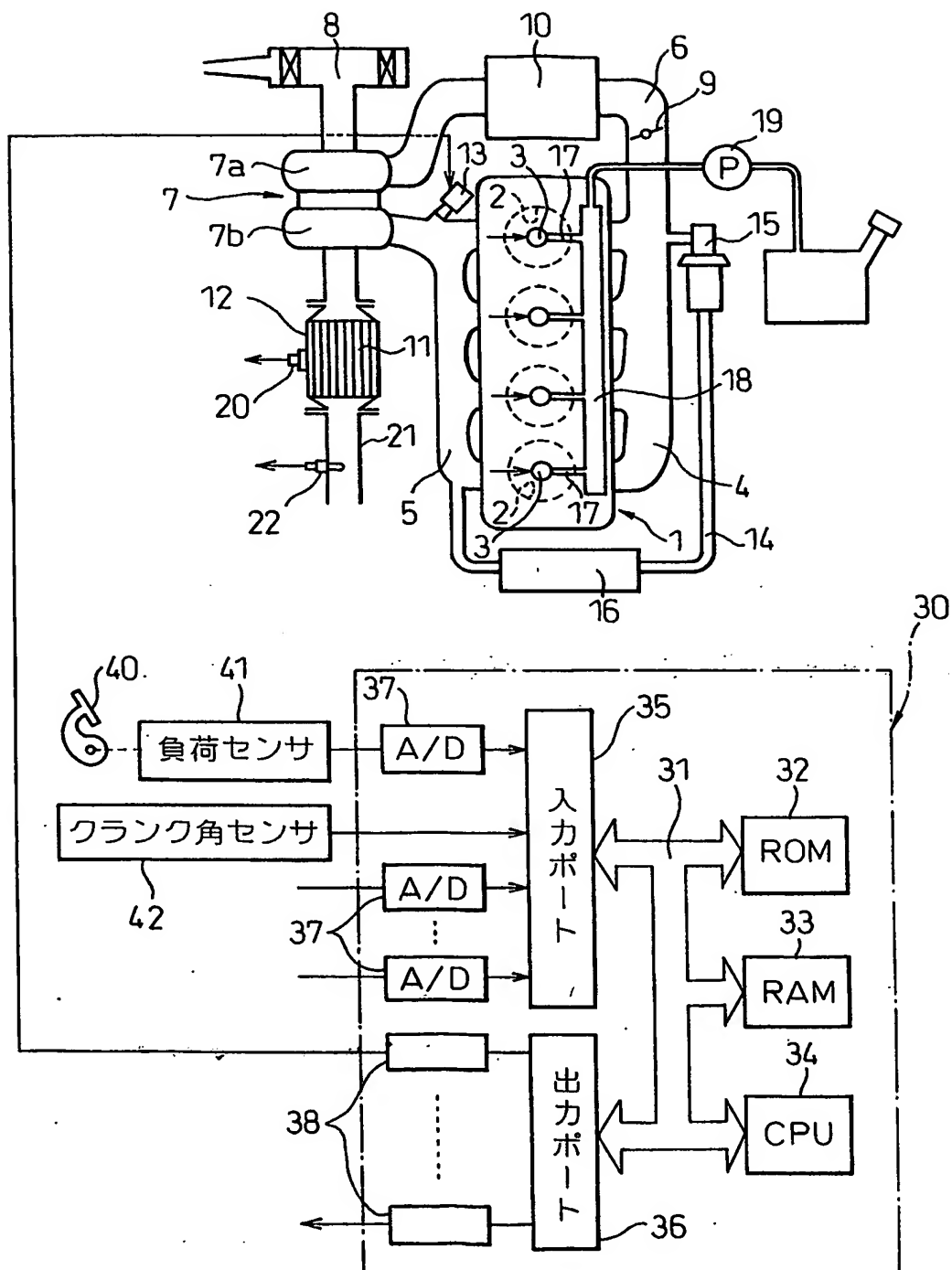


Fig.2

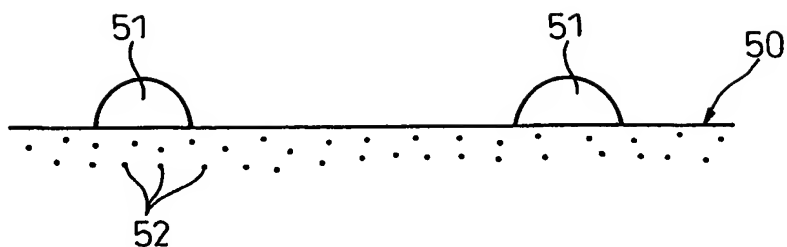


Fig.3

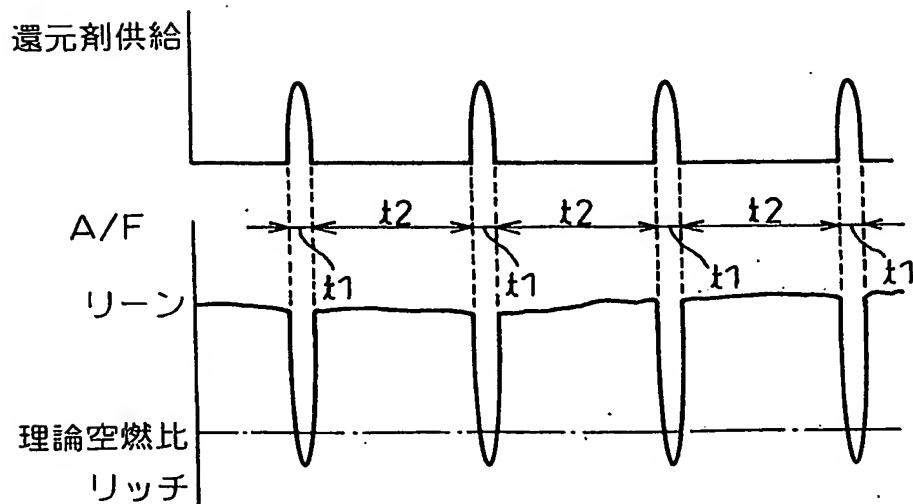


Fig.4

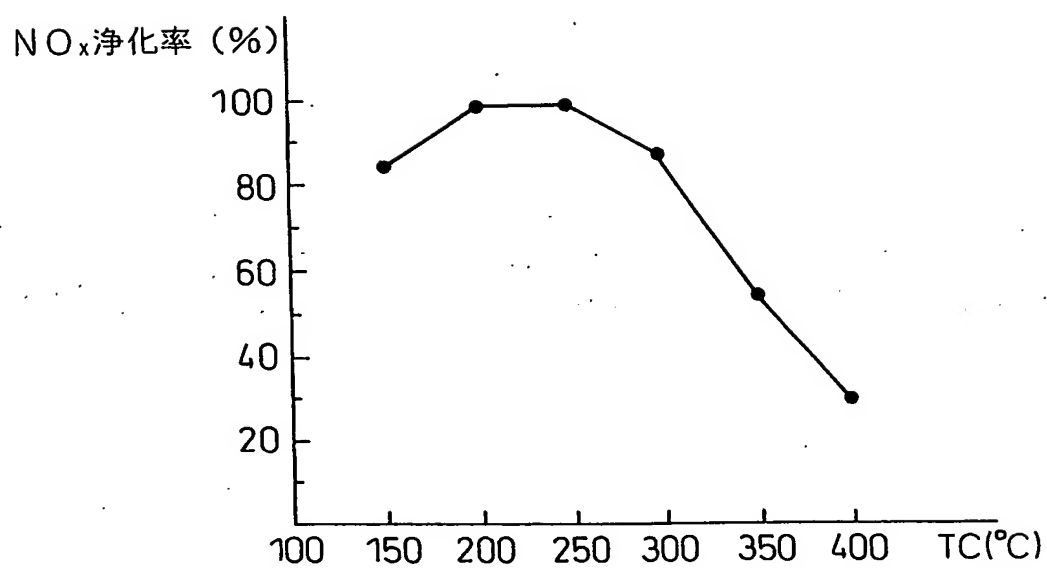


Fig.5A

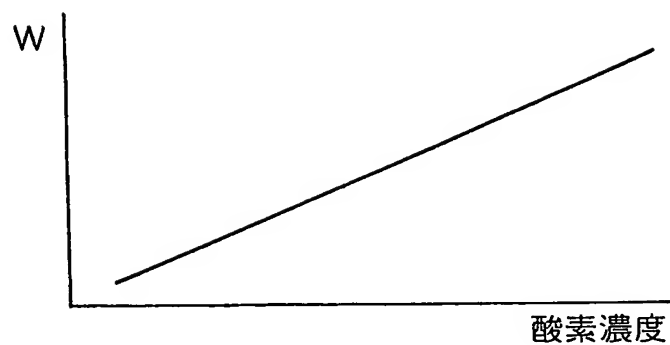


Fig.5B

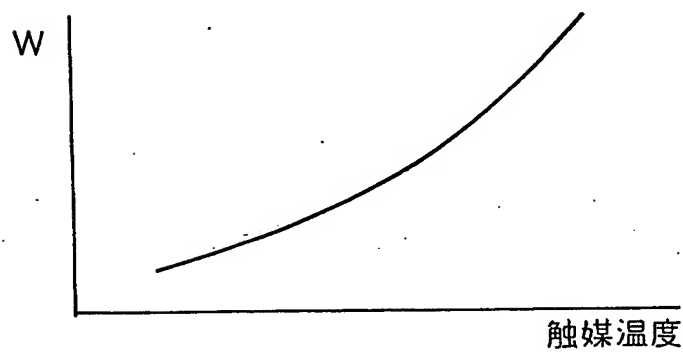


Fig.5C

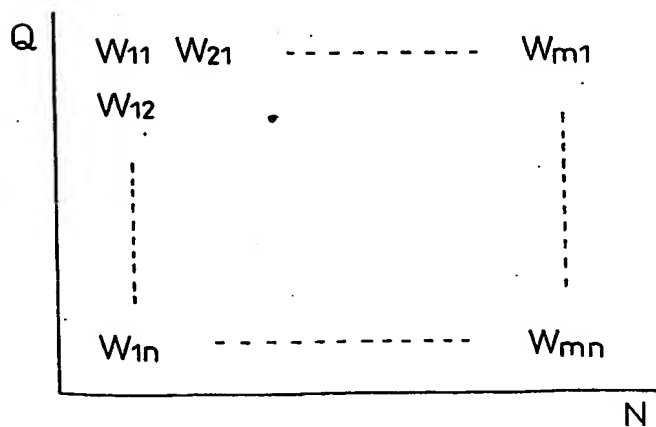


Fig.6

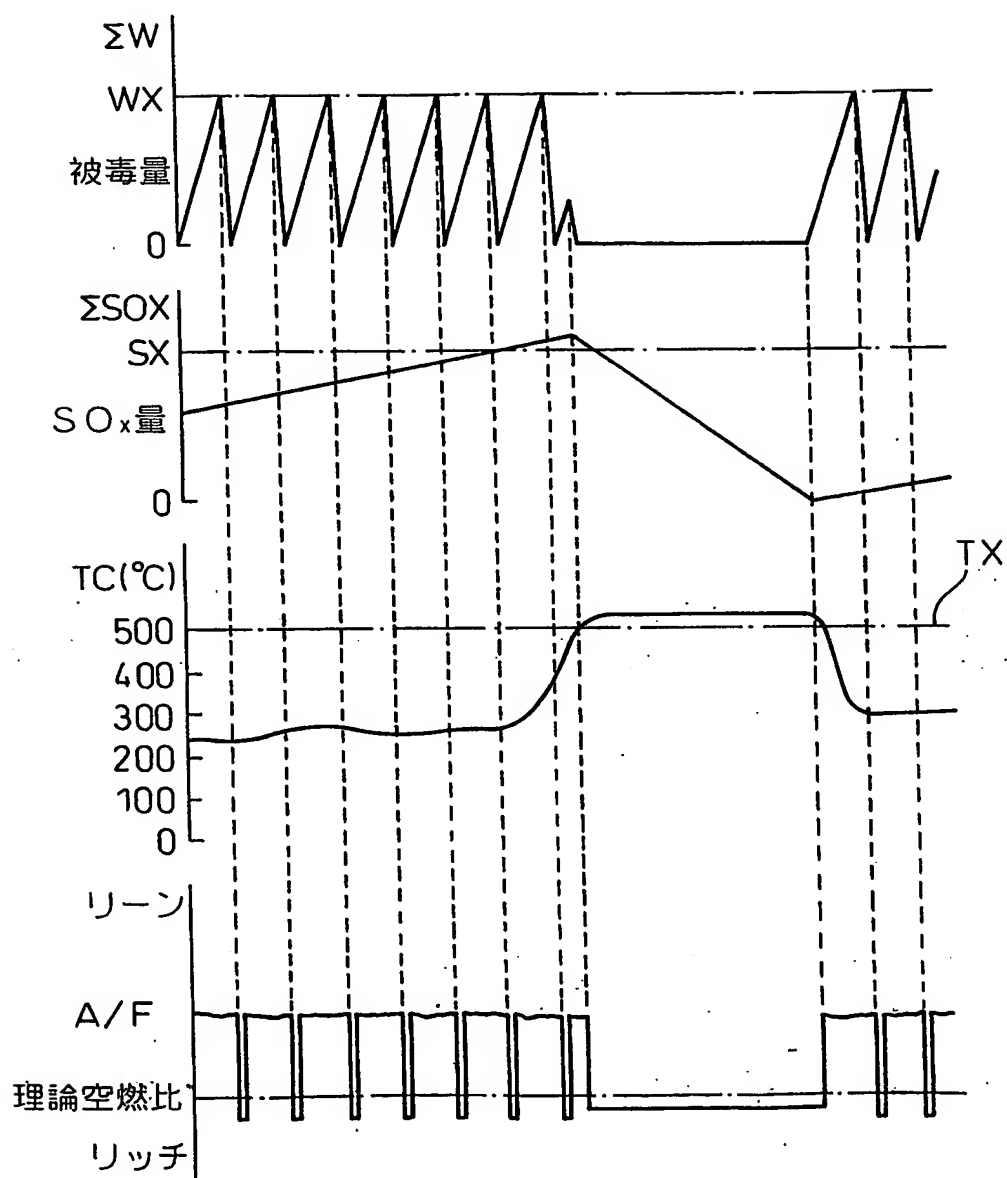


Fig.7

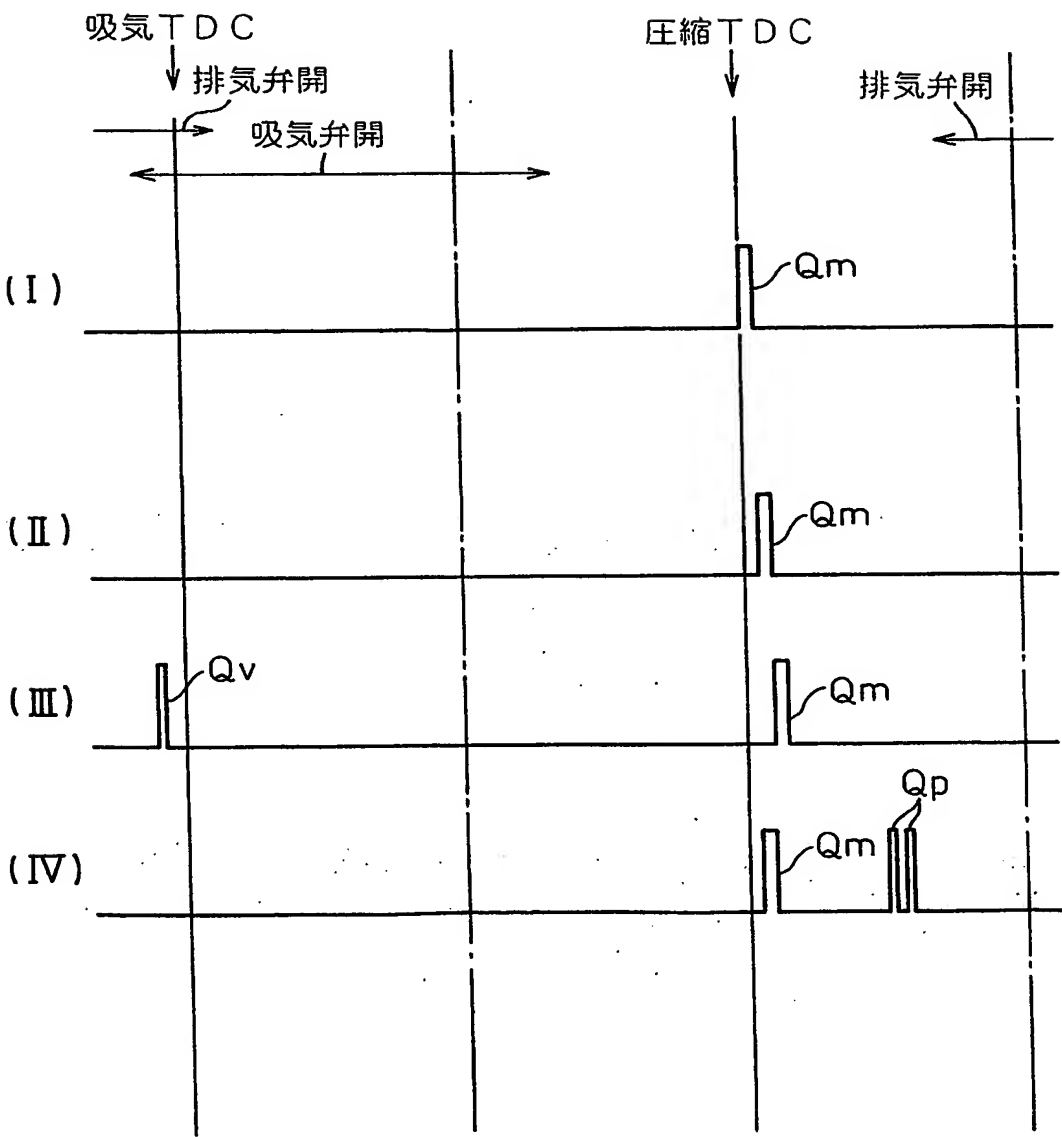


Fig.8

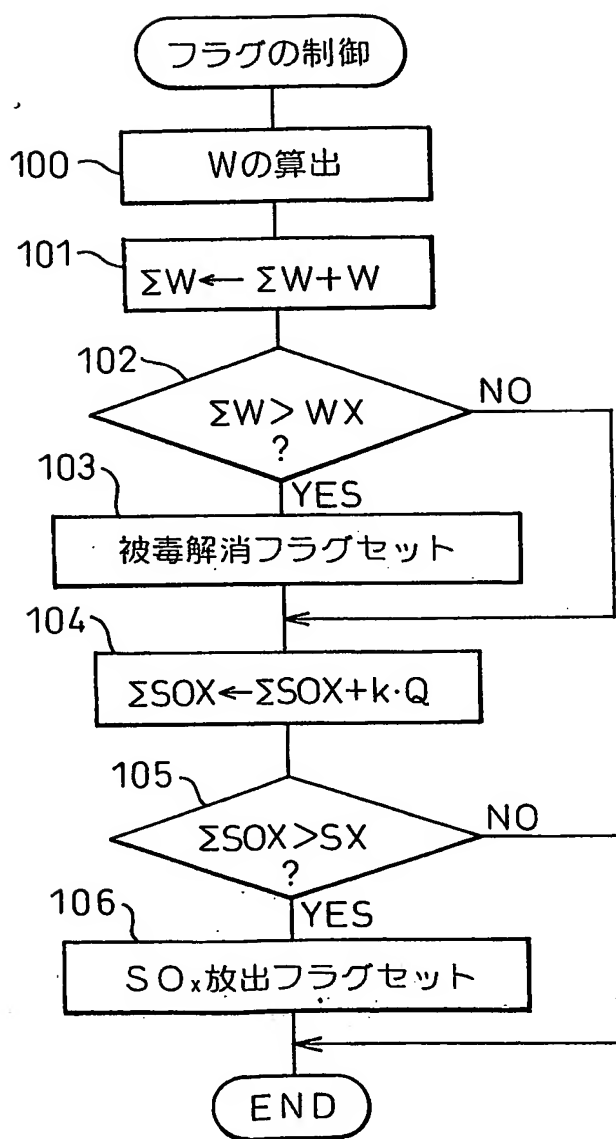


Fig.9

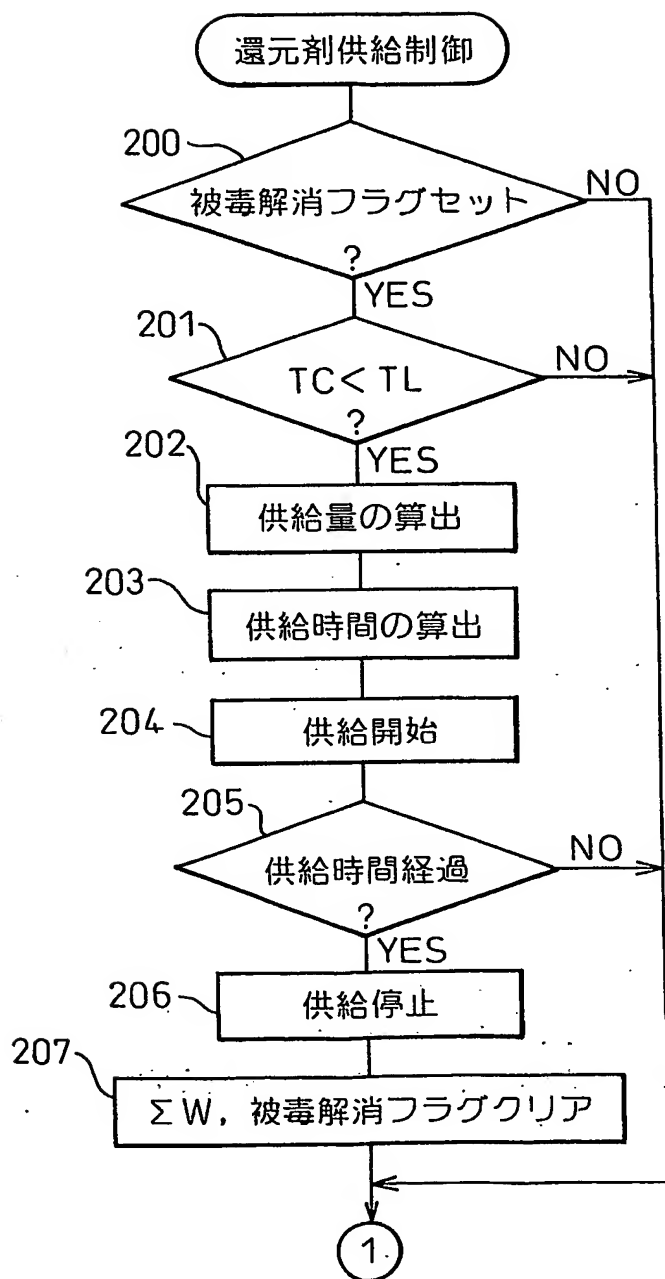


Fig.10

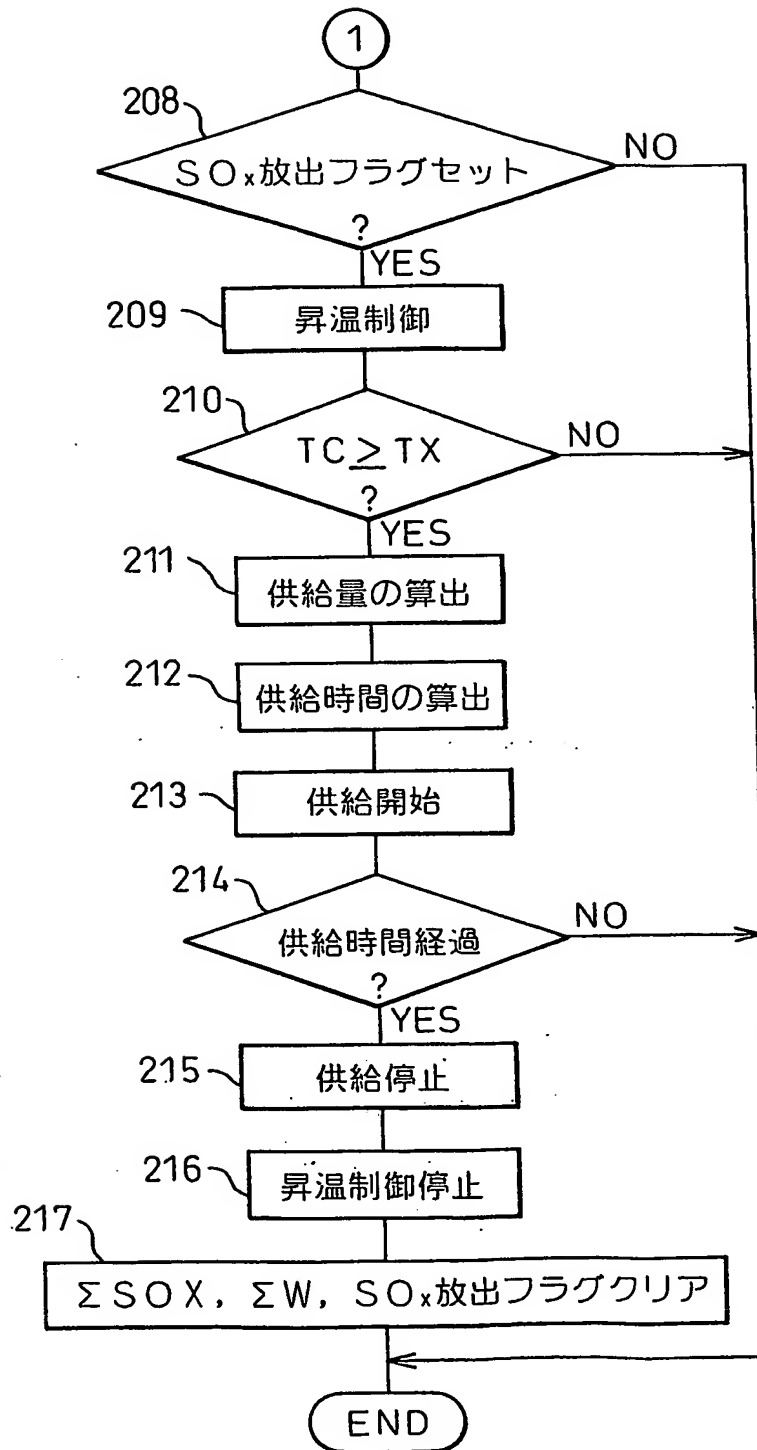


Fig.11A

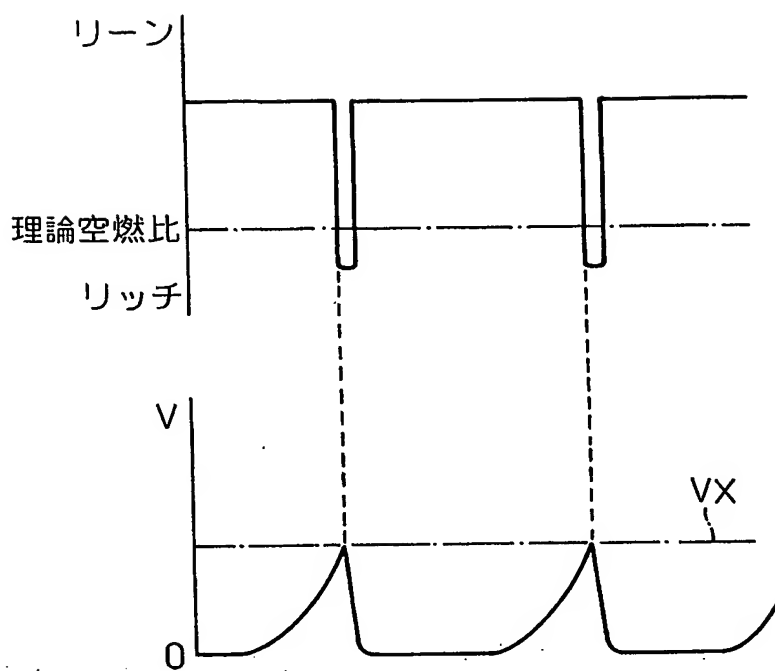


Fig.11B

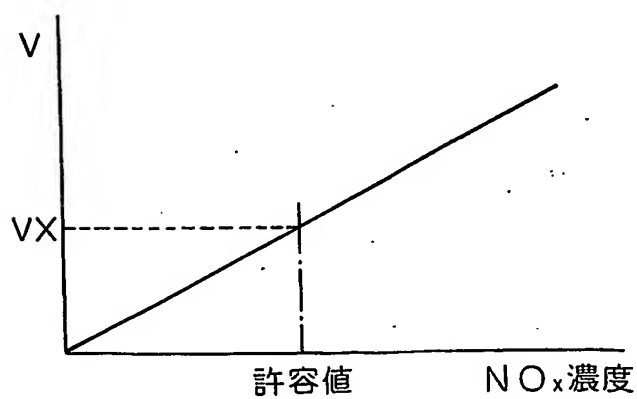


Fig.12

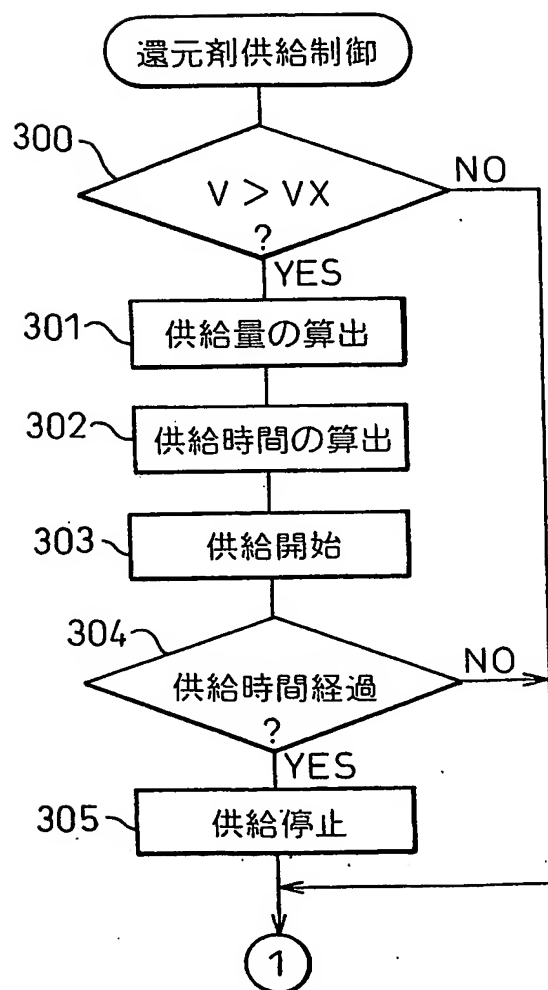


Fig.13

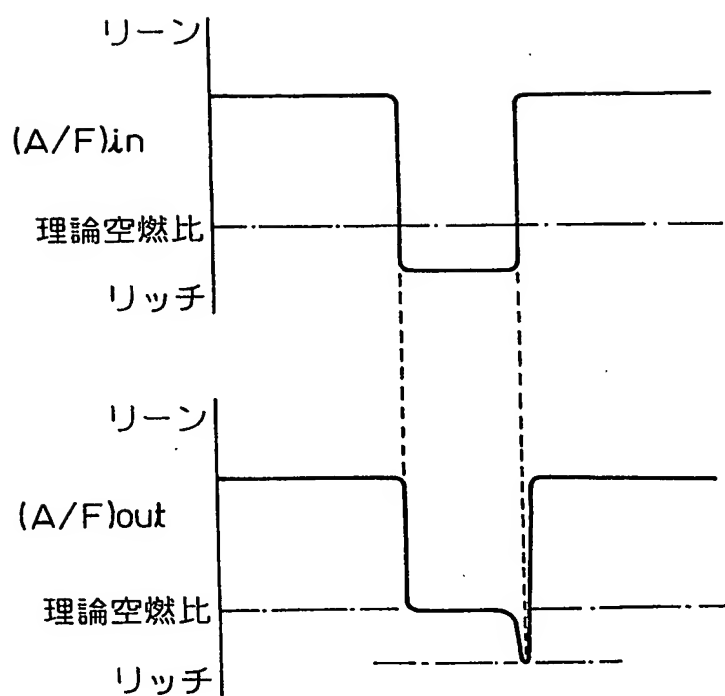


Fig.14

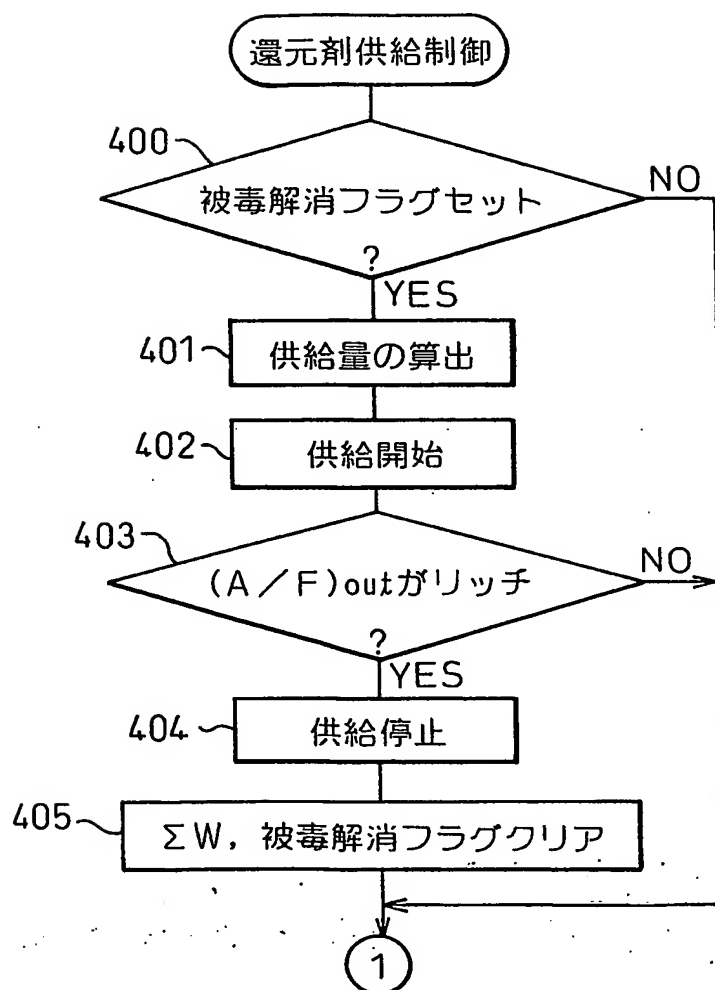


Fig.15A

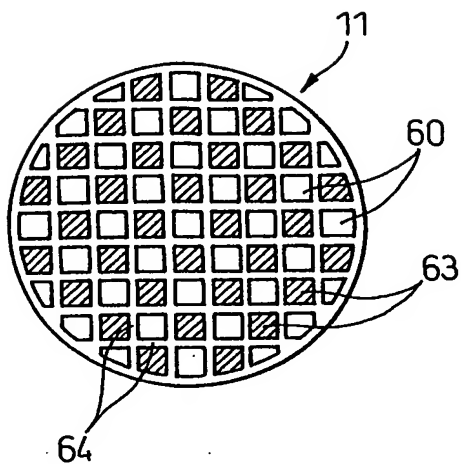


Fig.15B

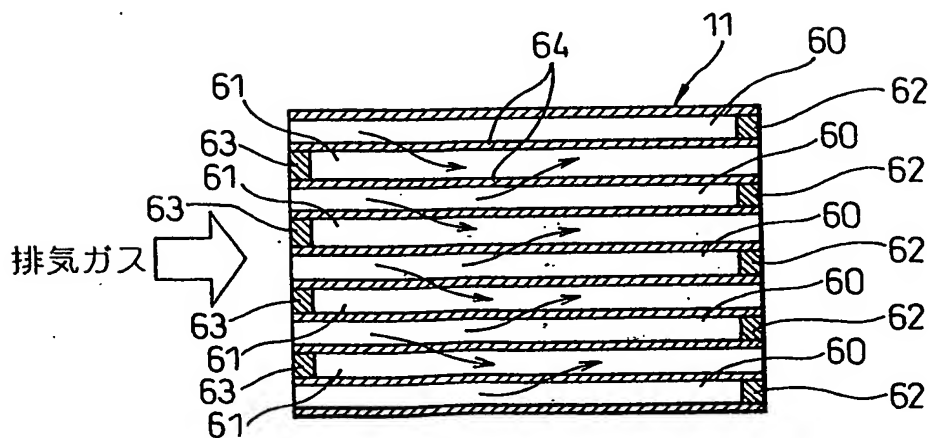


Fig.16

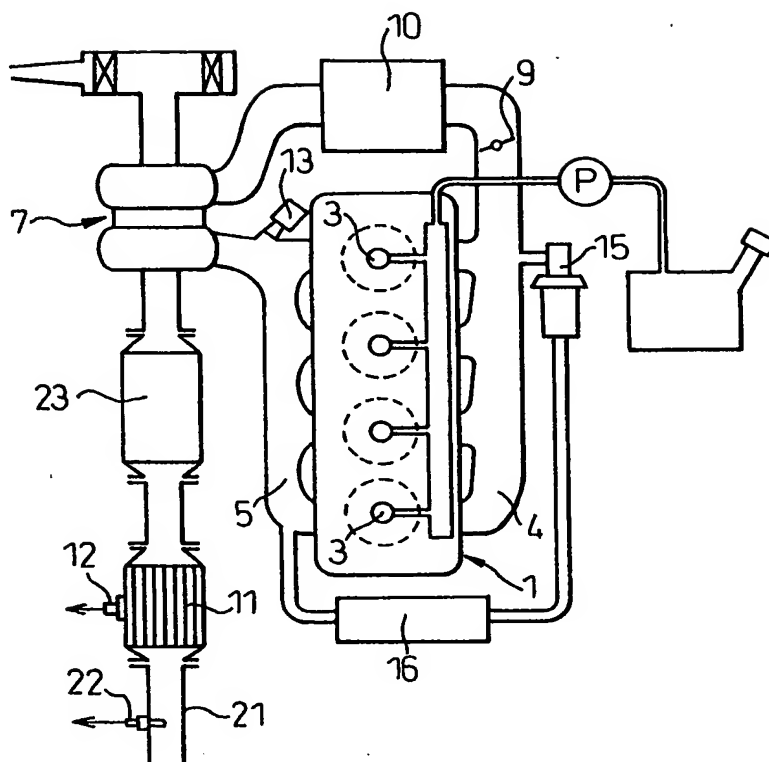


Fig.17

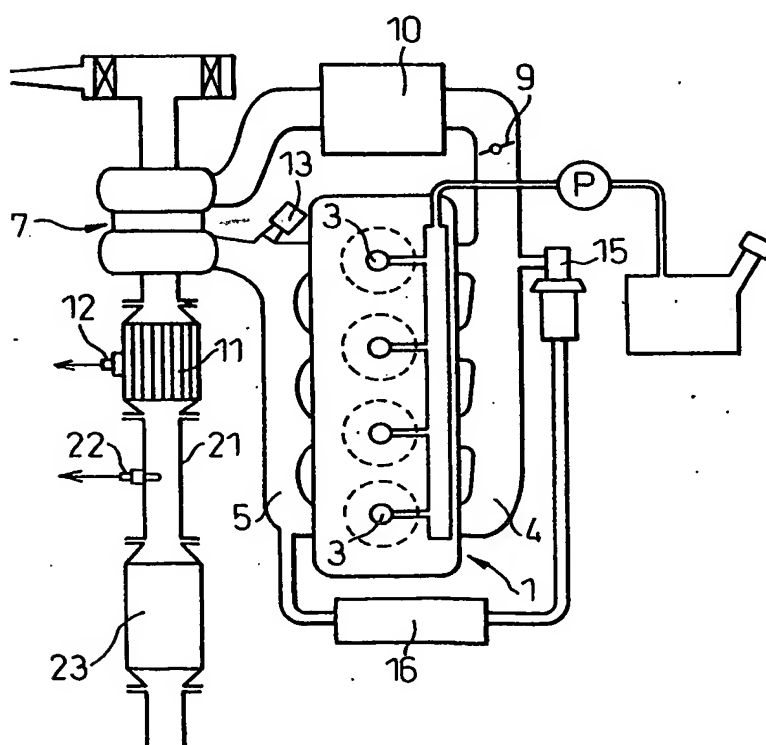


Fig.18

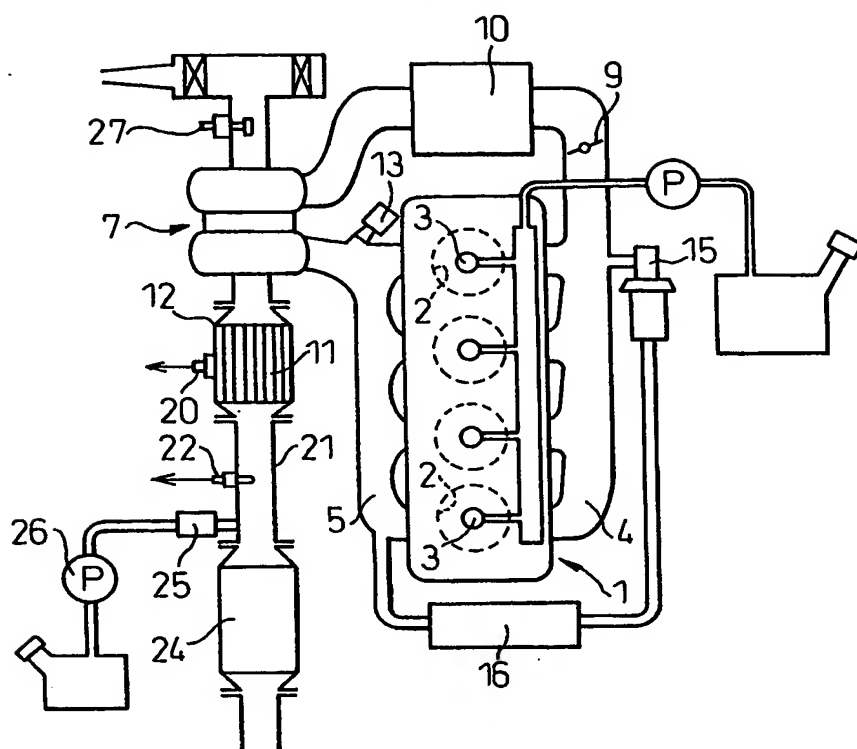


Fig.19

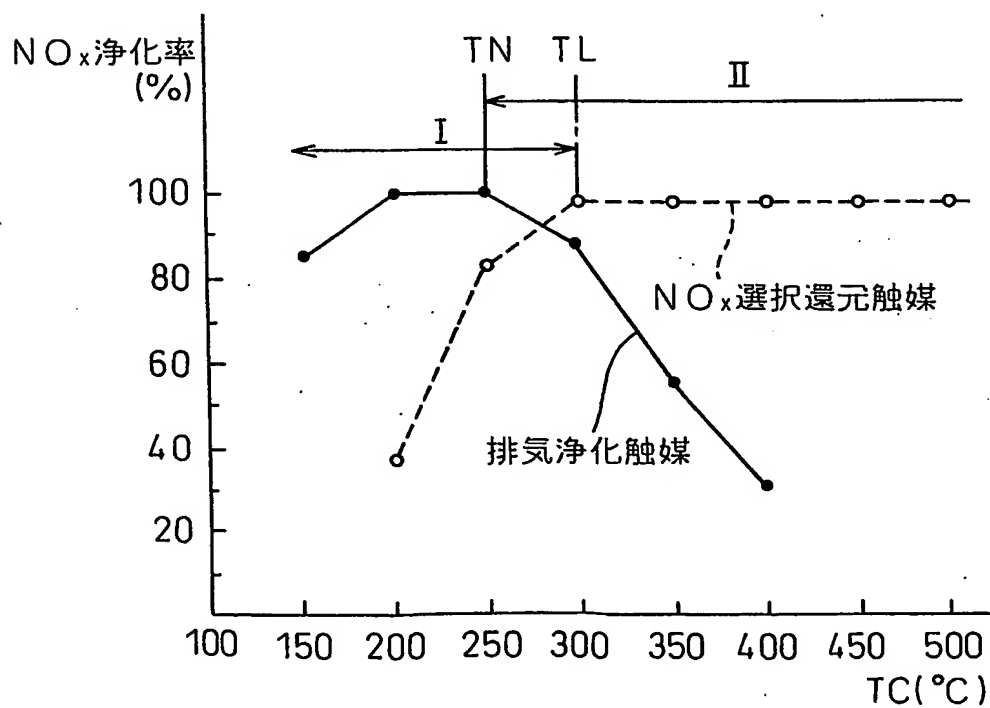


Fig. 20

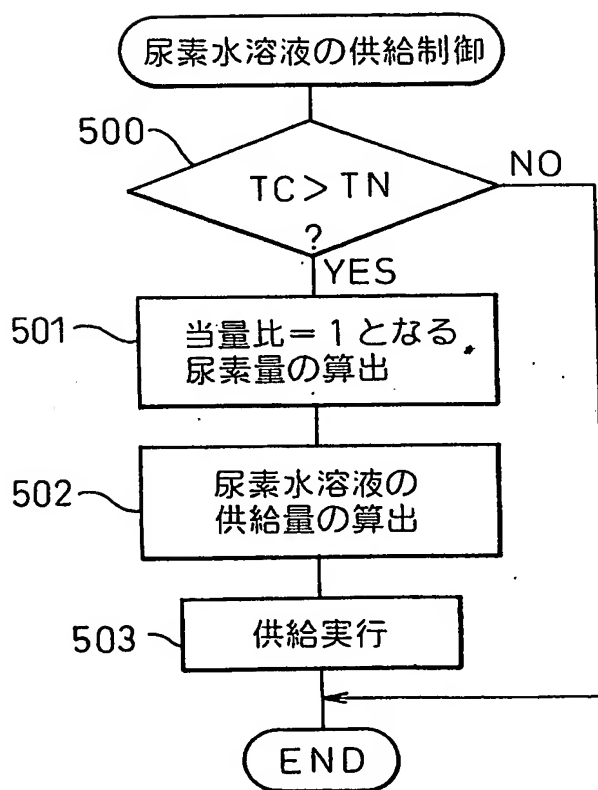


Fig.21

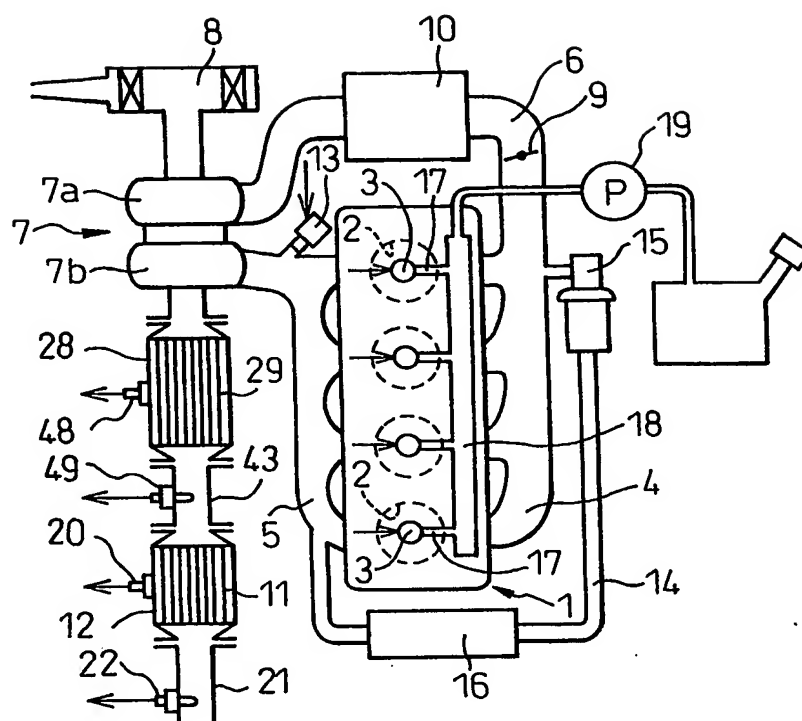


Fig.22

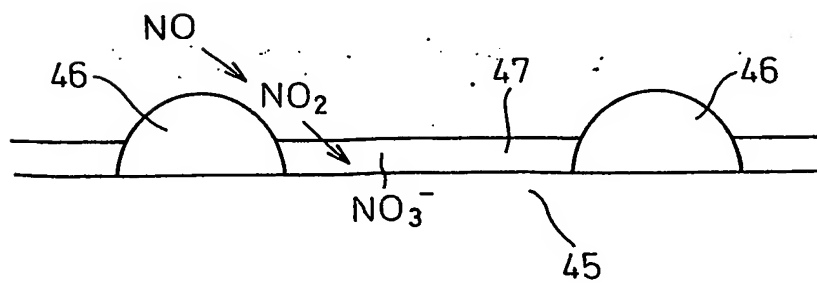


Fig.23

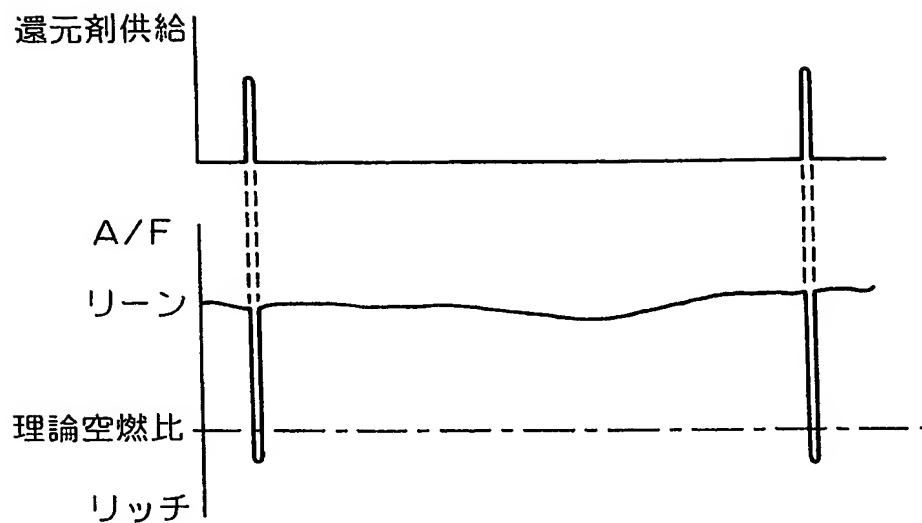


Fig.24

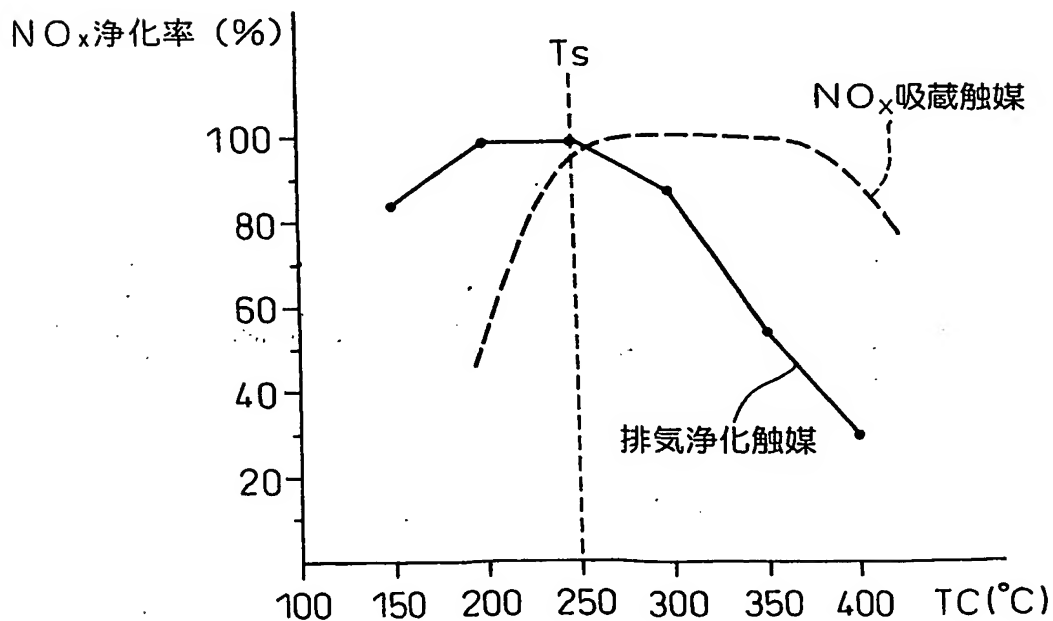


Fig.25

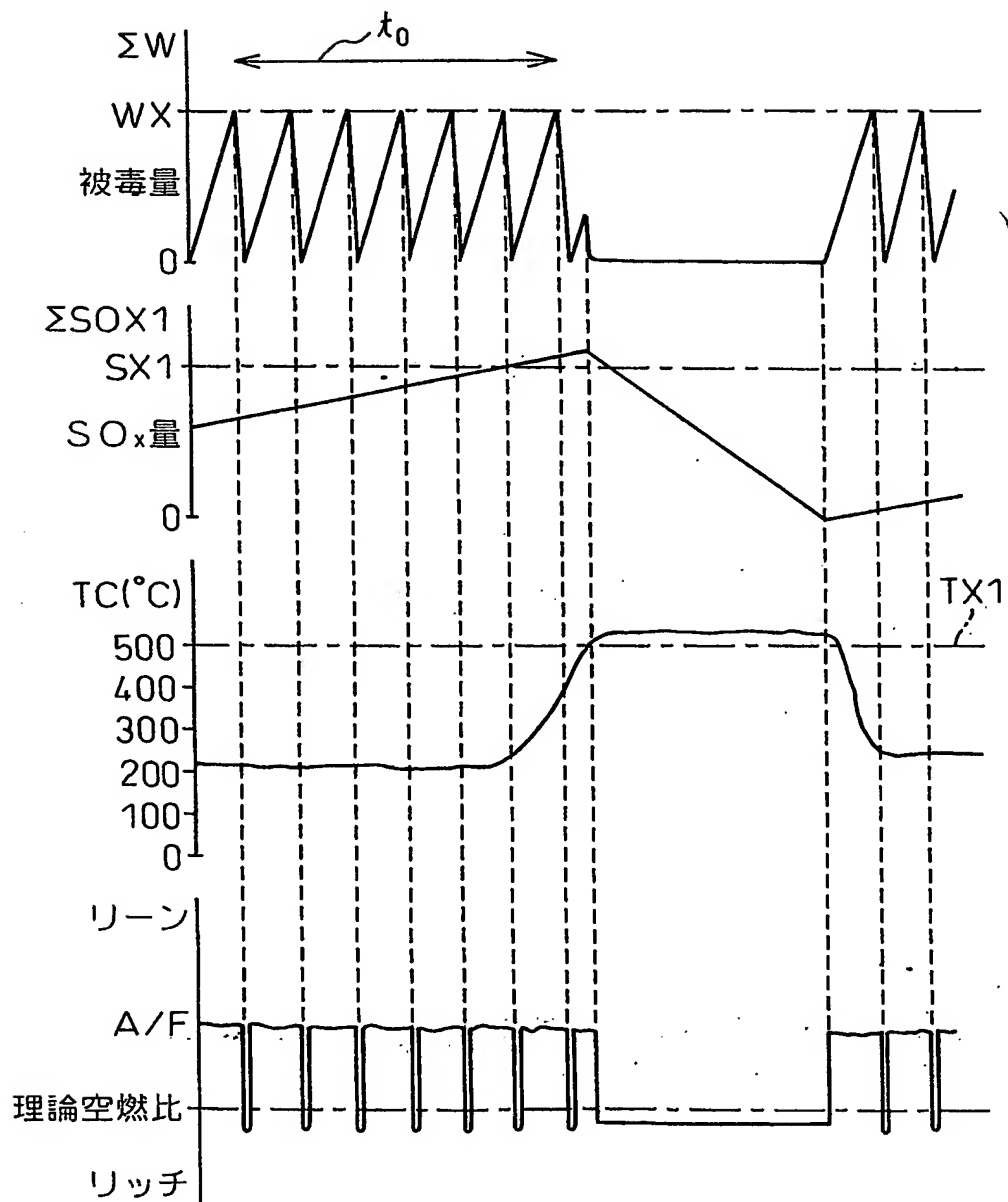


Fig.26A

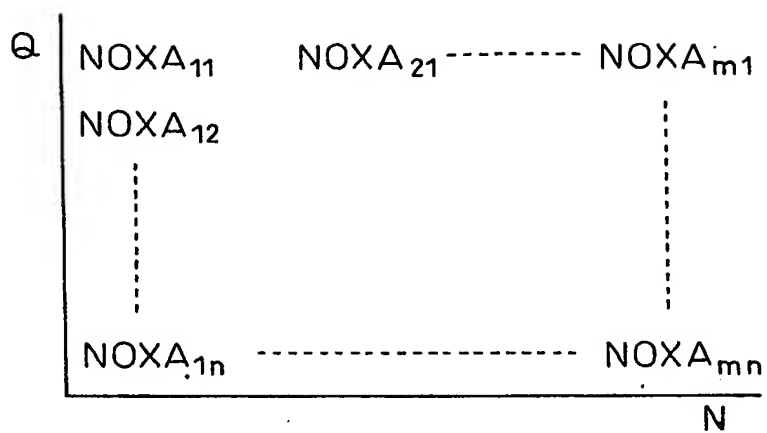


Fig.26B

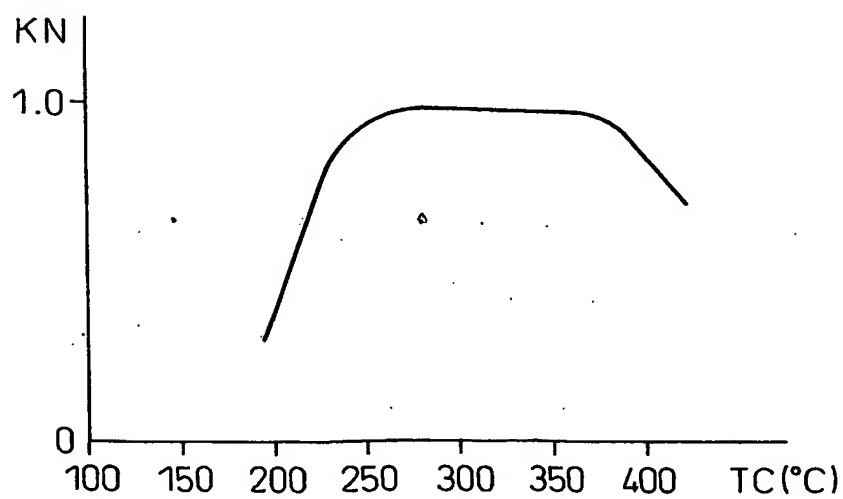


Fig.27

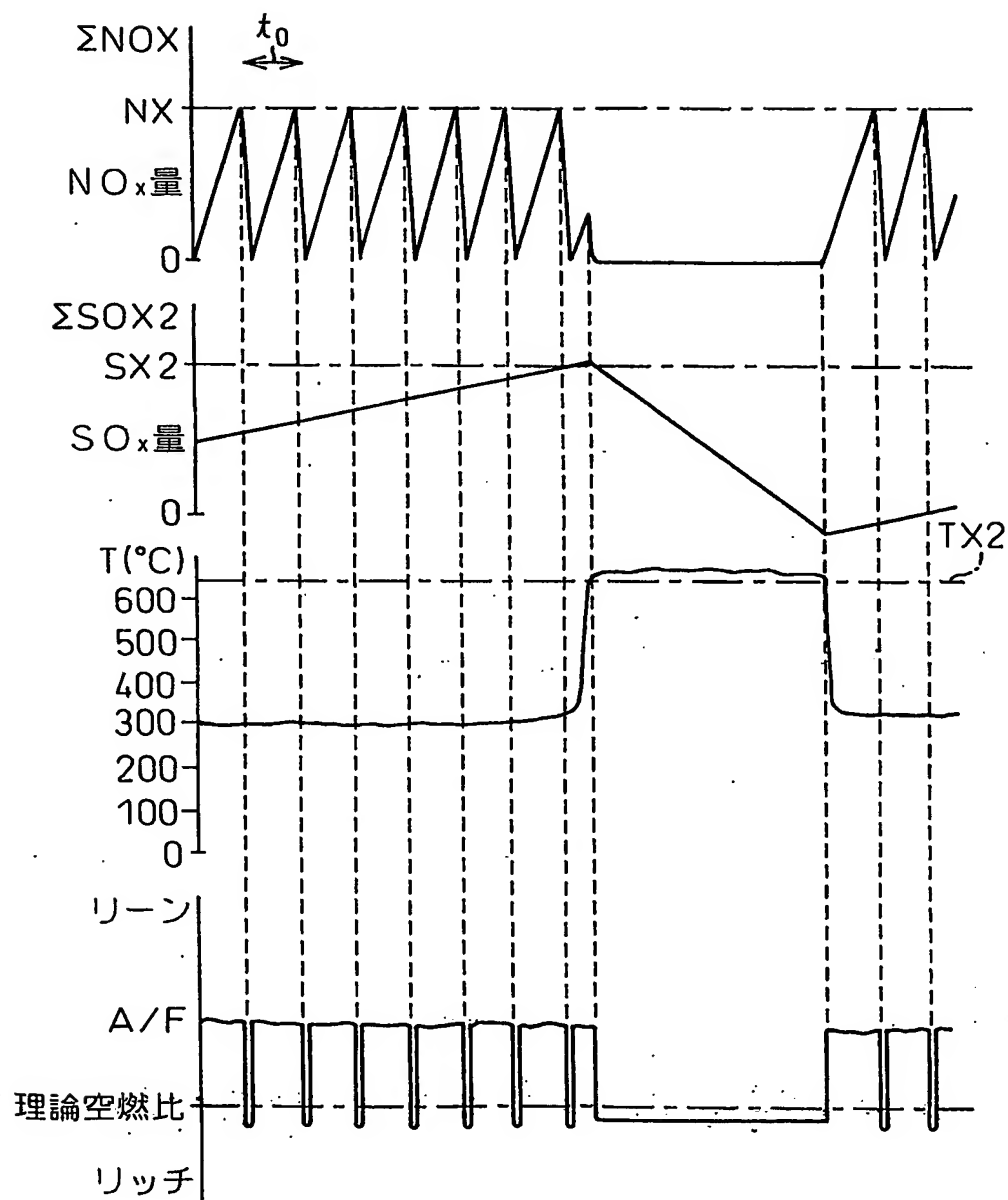


Fig.28

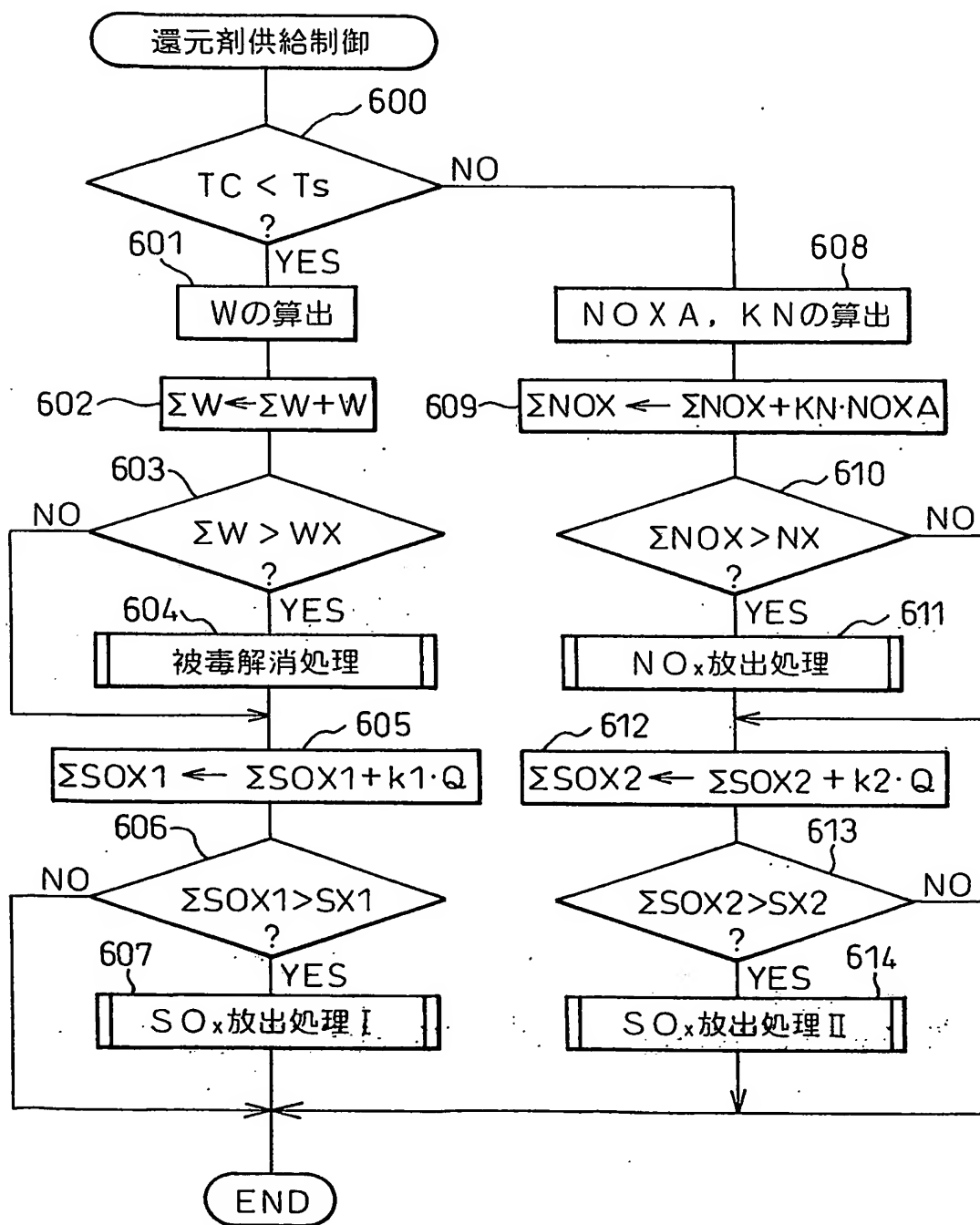


Fig.29

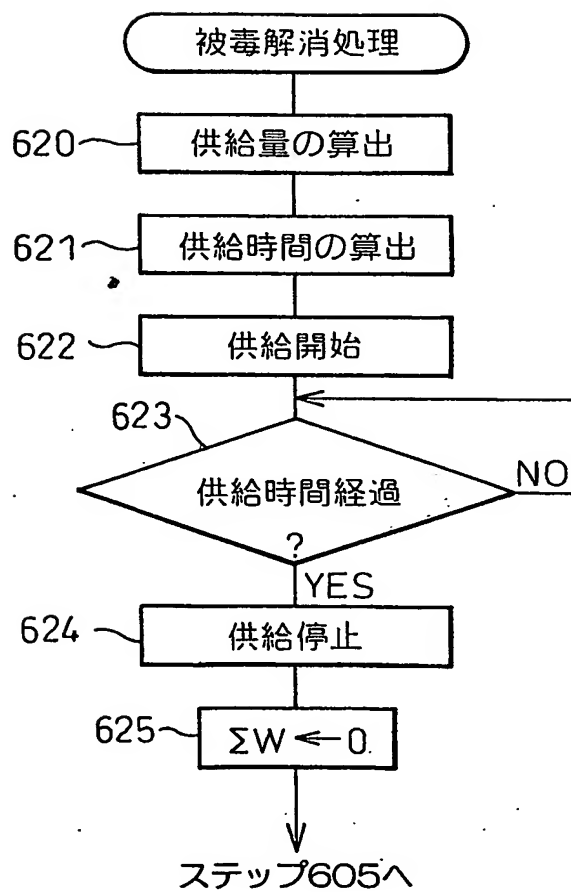


Fig.30

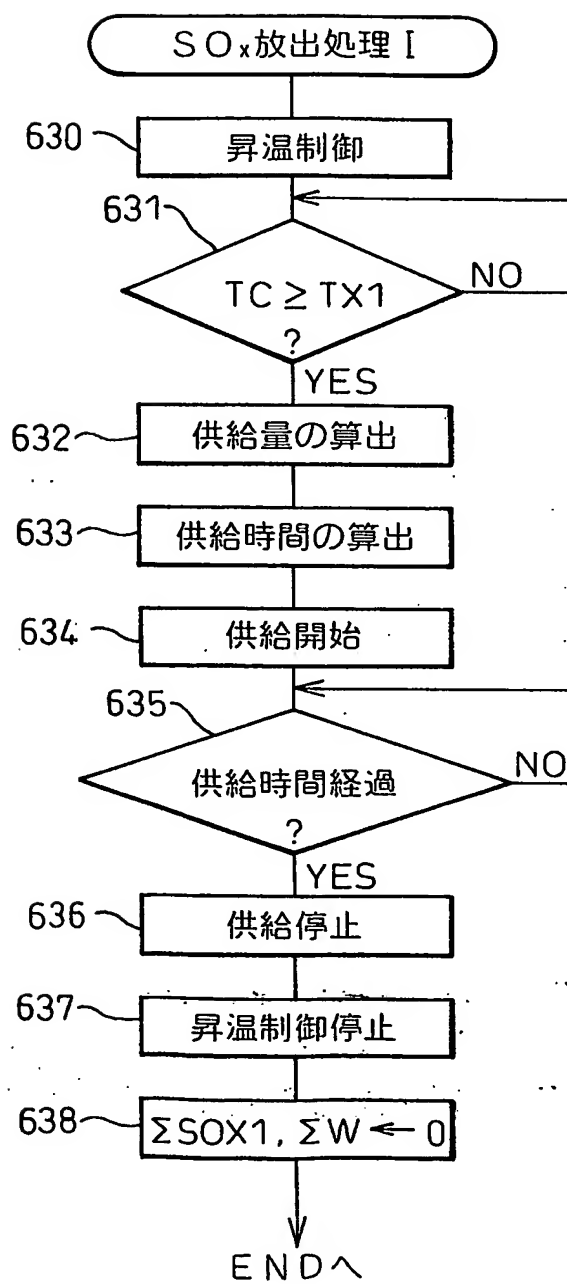


Fig.31

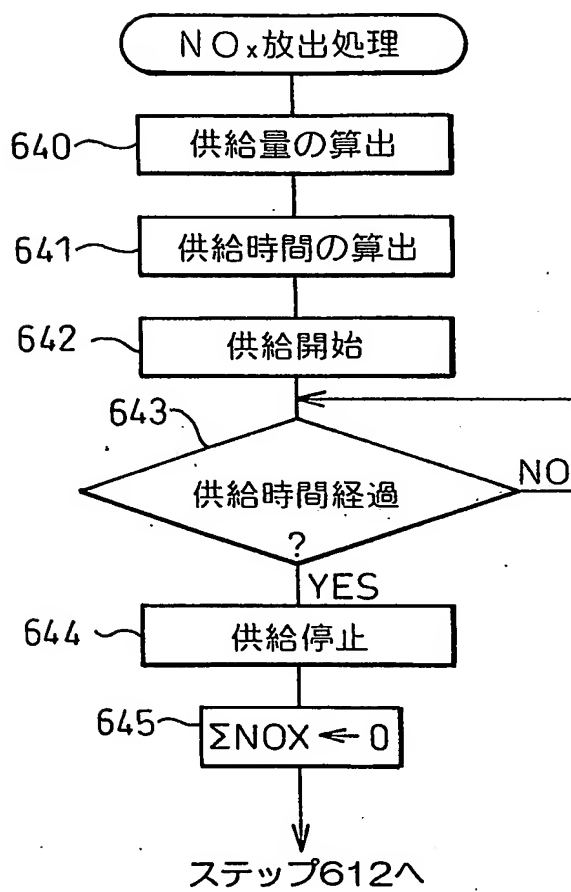


Fig.32

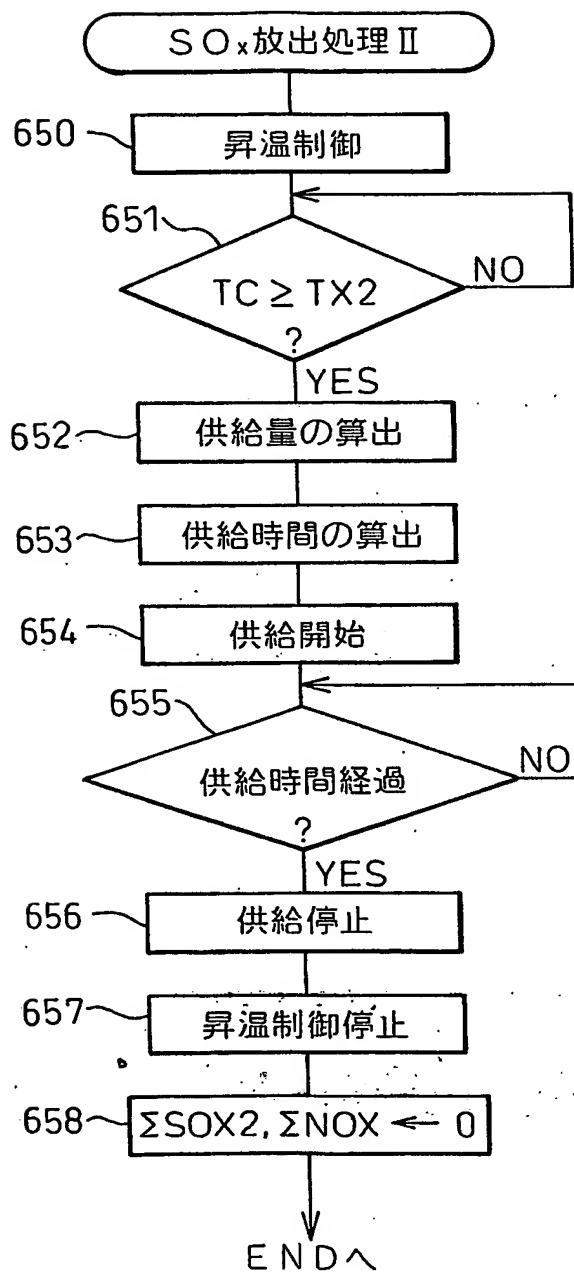


Fig.33

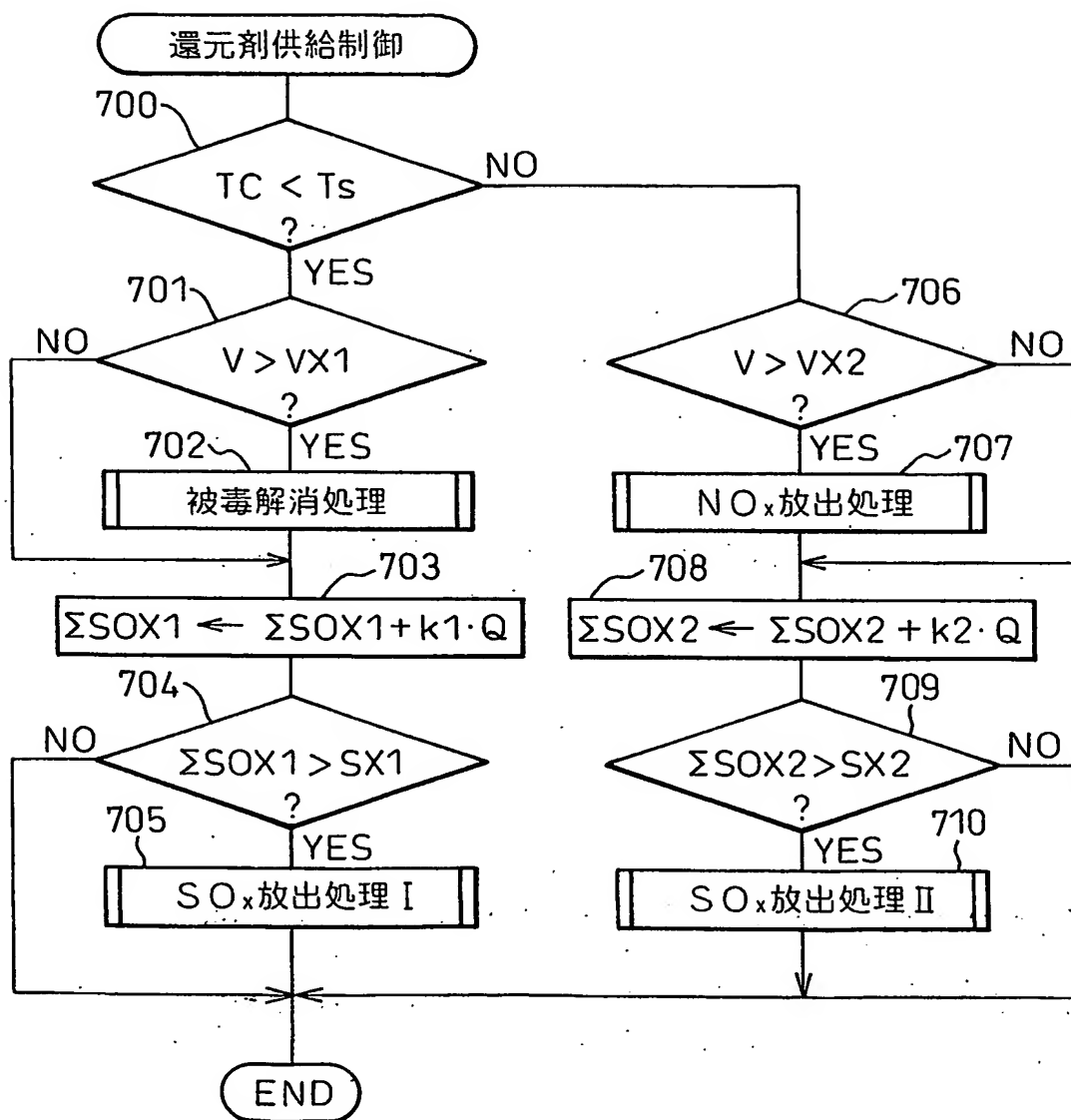


Fig.34

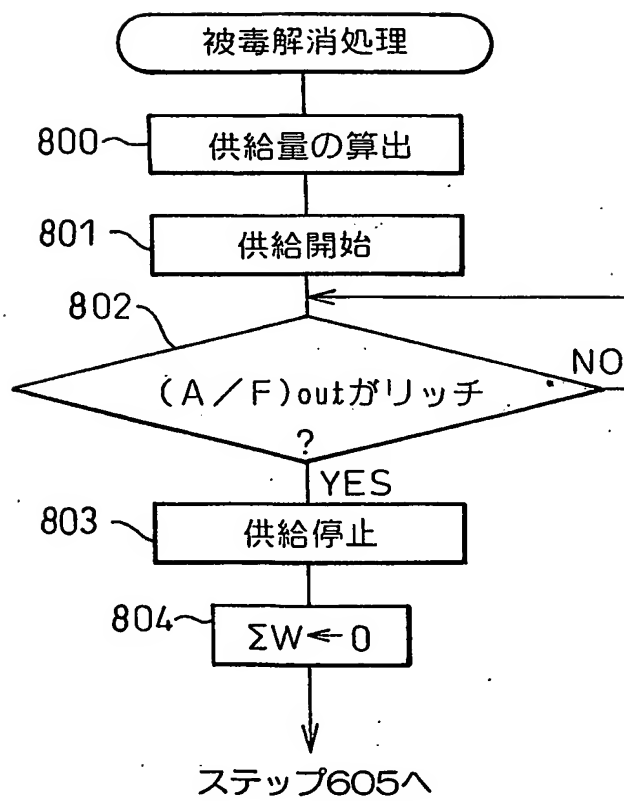


Fig.35

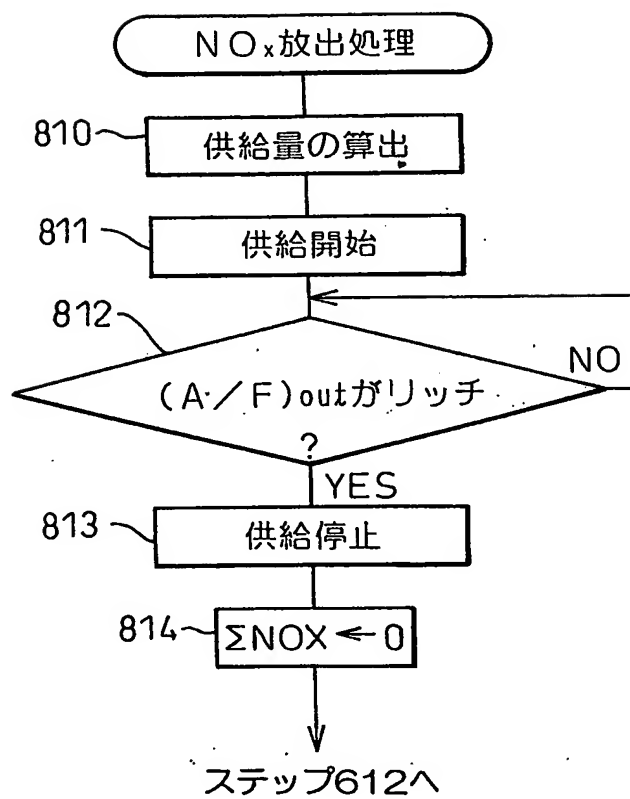


Fig.36

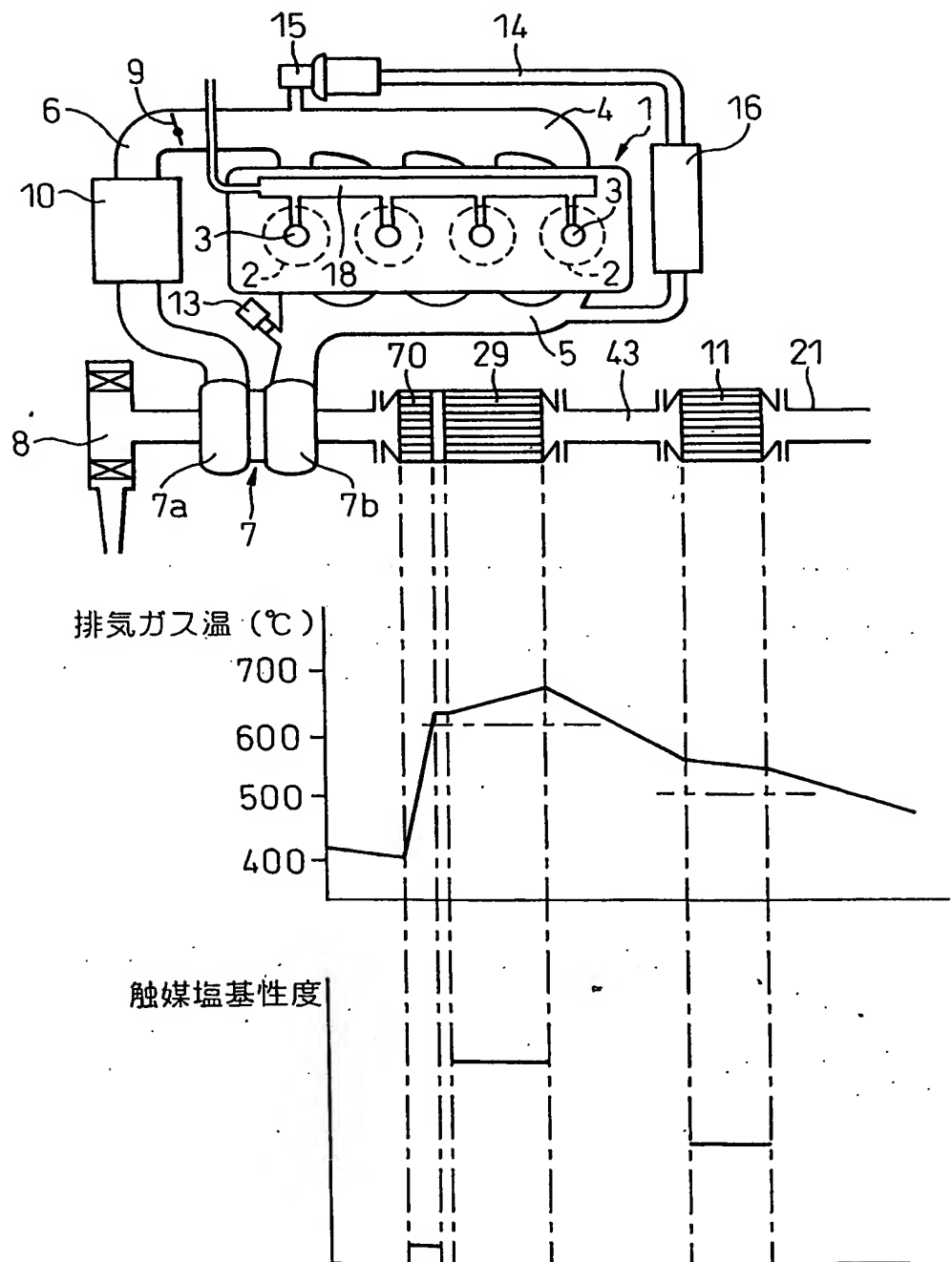


Fig.37

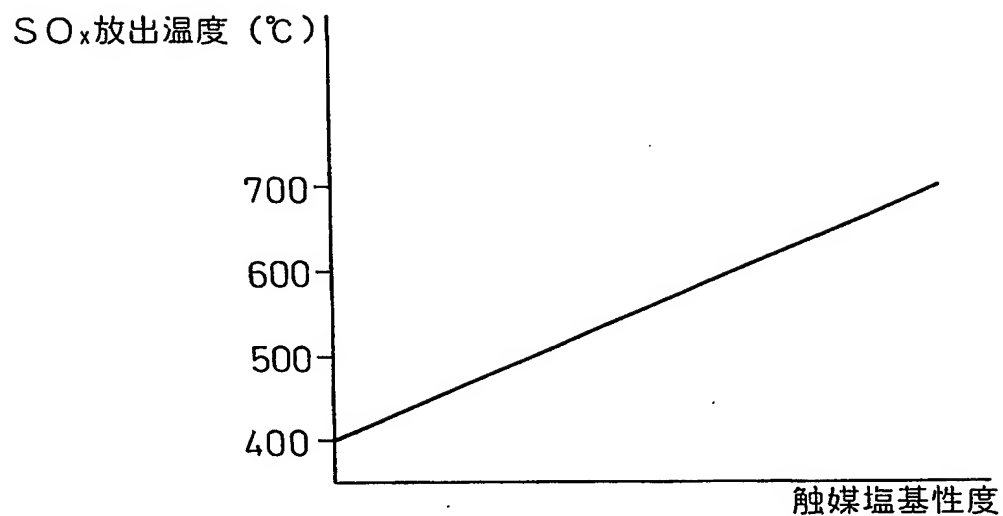


Fig.38

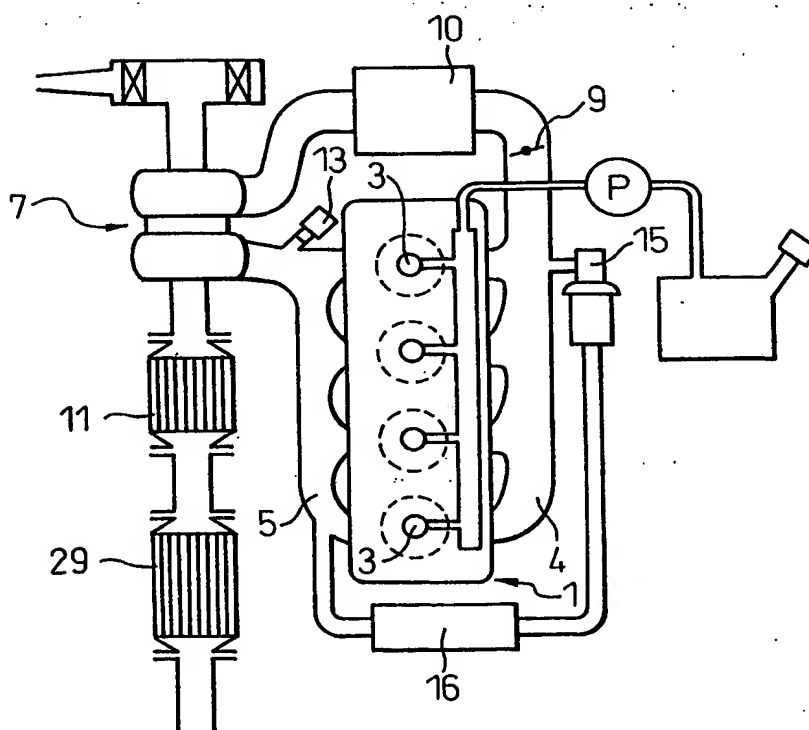


Fig.39

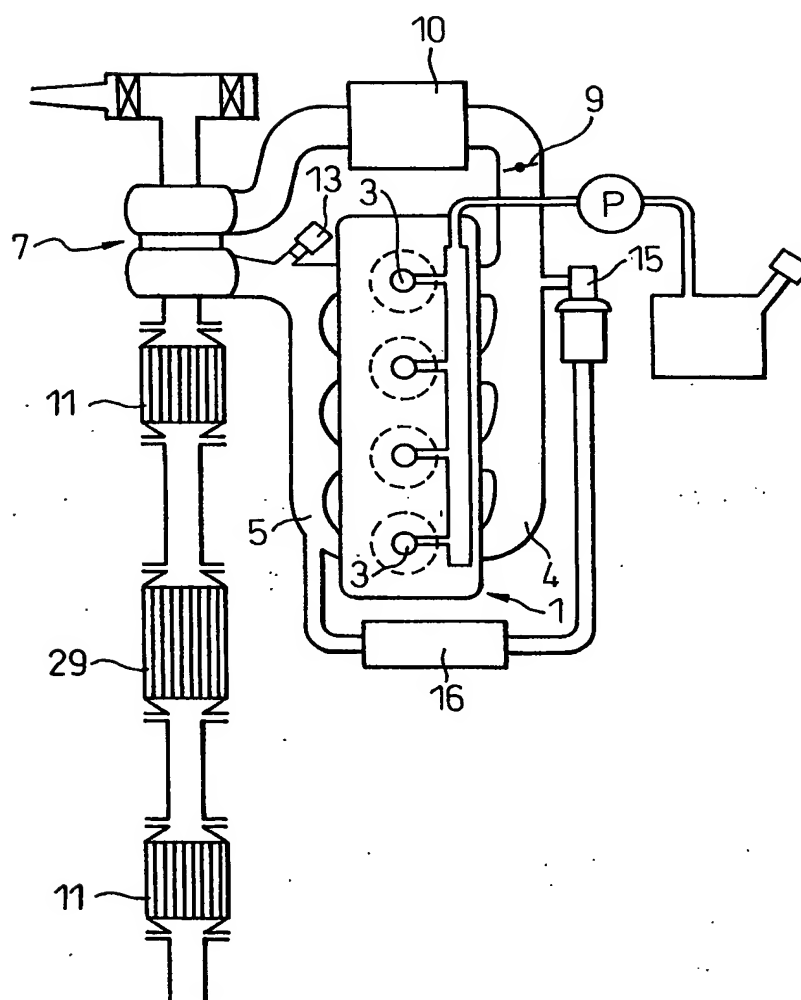


Fig.40

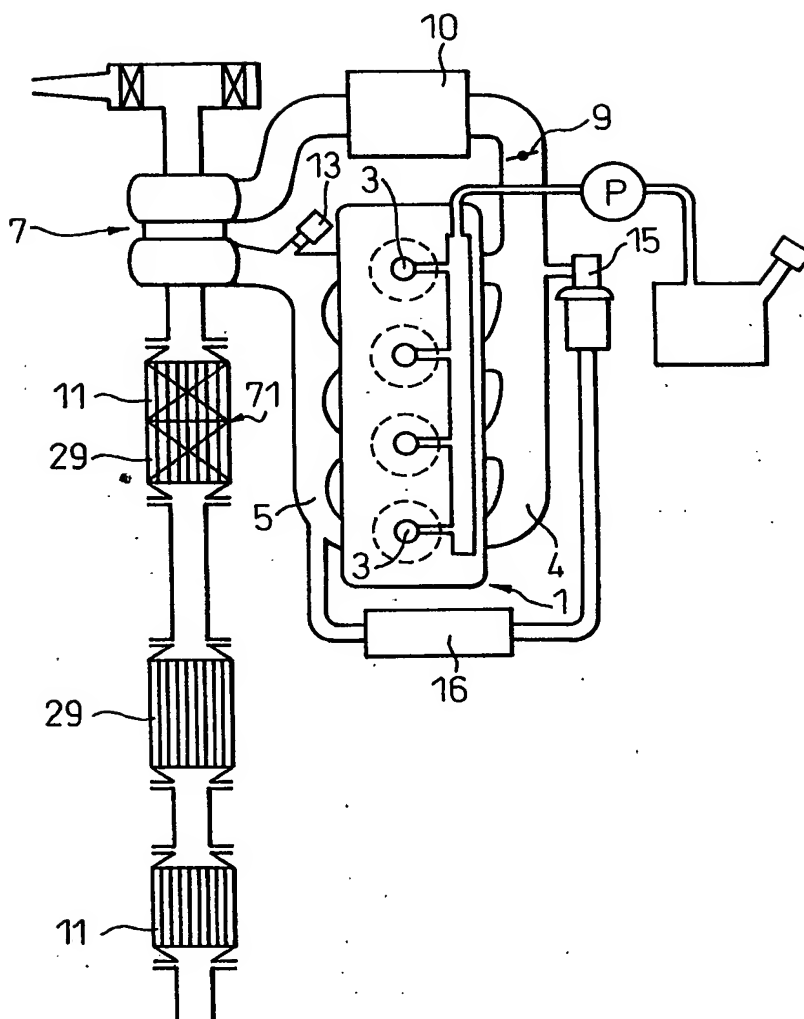


Fig.41

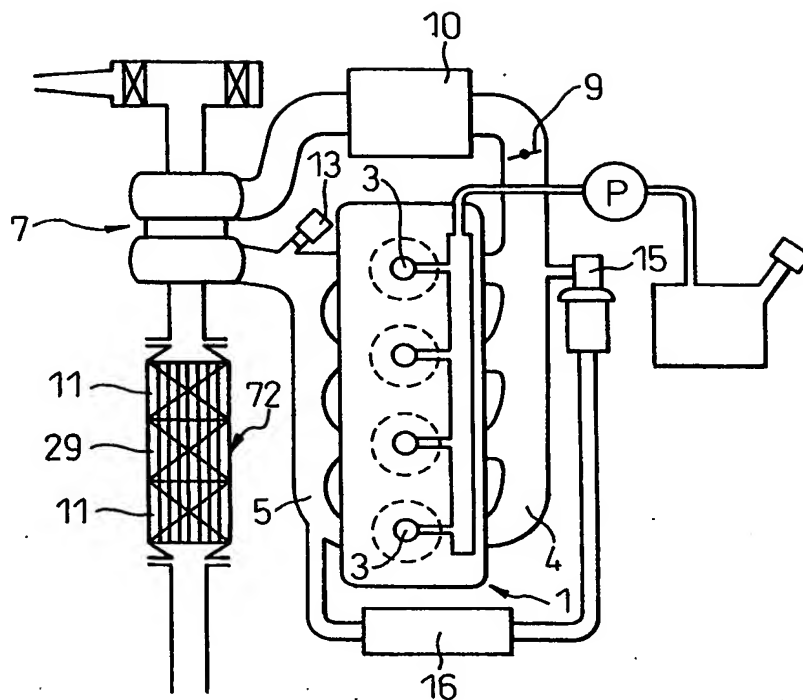


Fig.42

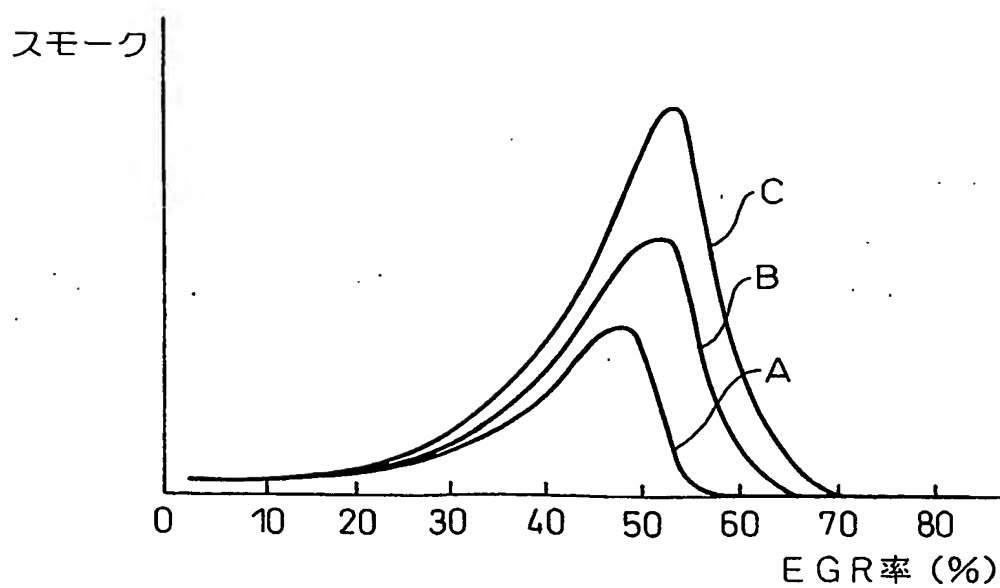


Fig.43A

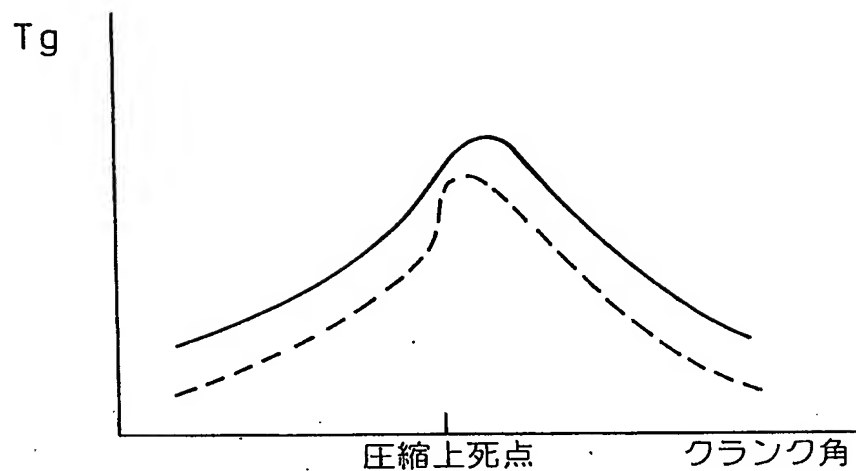


Fig.43B

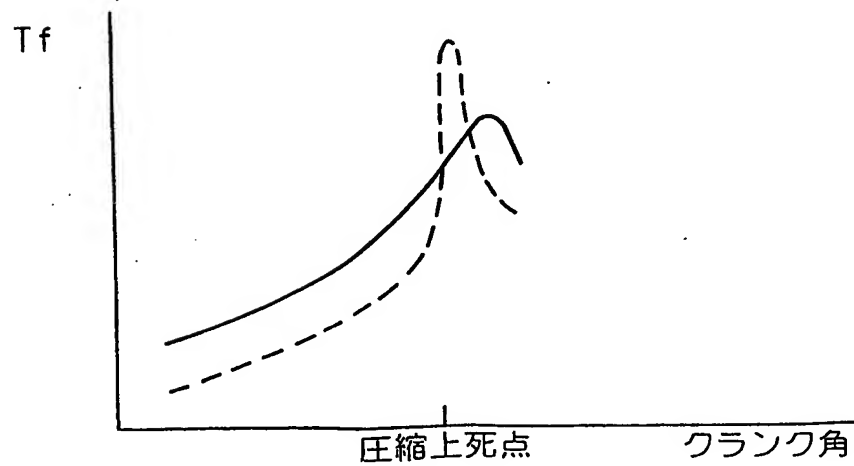


Fig.44

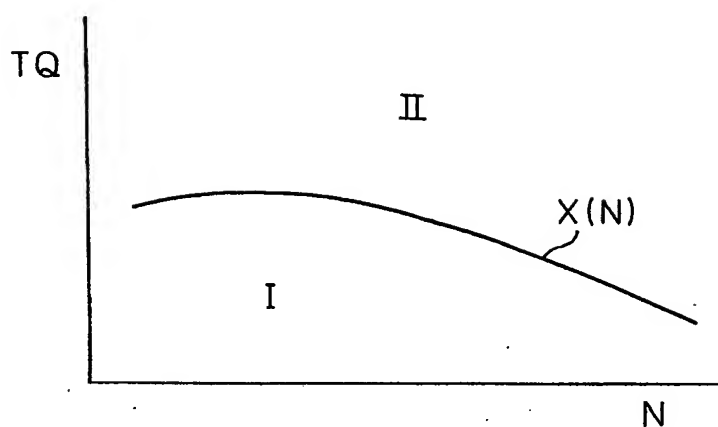


Fig.45

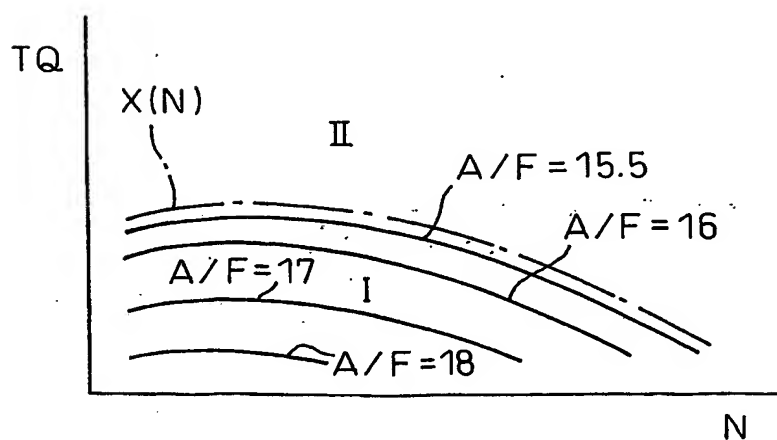
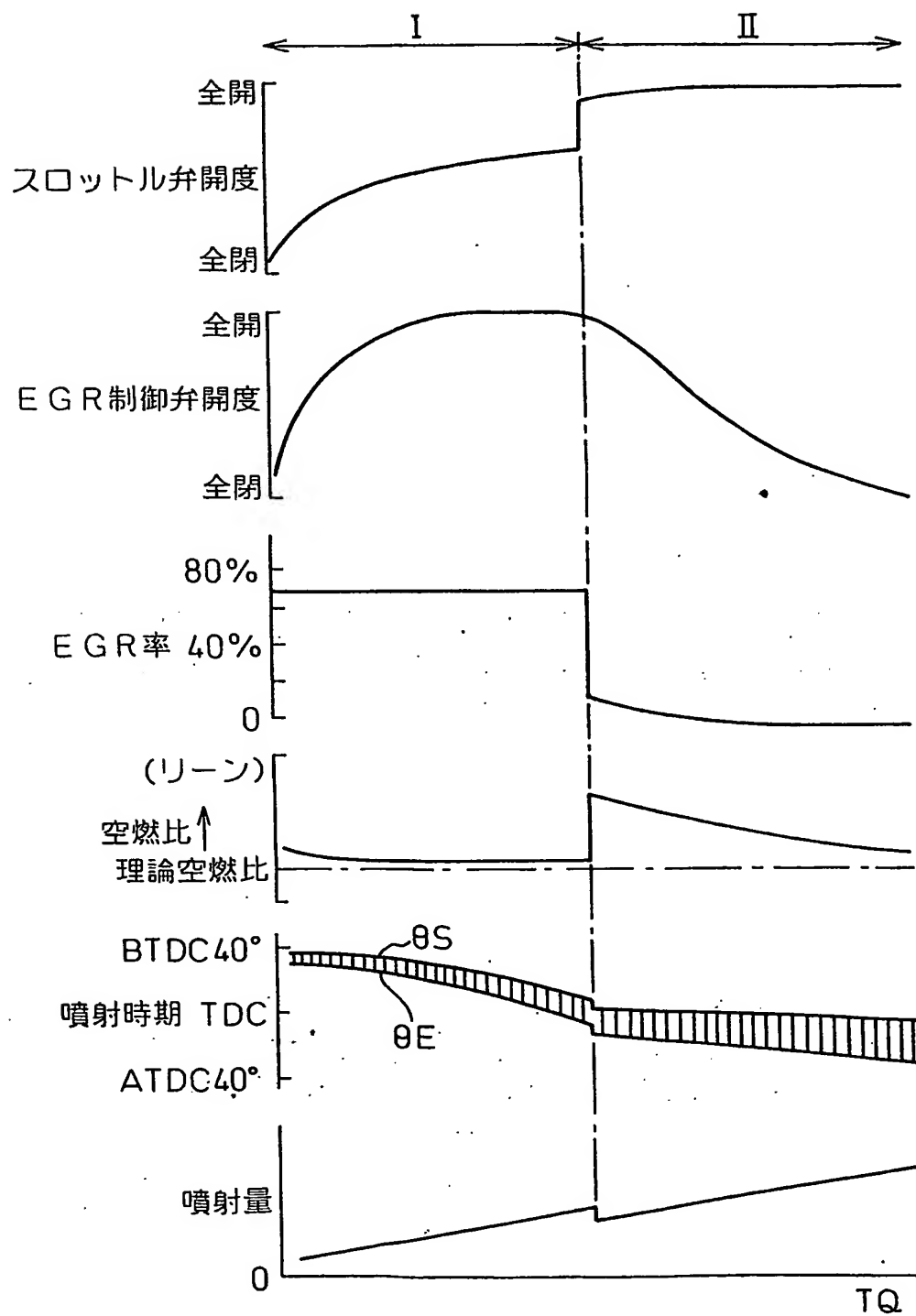


Fig. 46



参照番号の一覧表

3 … 燃料噴射弁

4 … 吸気マニホルド

5 … 排気マニホルド

7 … 排気ターボチャージャ

1 1 … 排気吸蔵触媒

1 3 … 還元剤供給弁

2 9 … NO_x 浄化触媒

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11453

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ F01N3/08, F01N3/20, F01N3/02, F01N3/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ F01N3/08, F01N3/20, F01N3/02, F01N3/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-300302 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA), 30 October, 2001 (30.10.01), Column 1, lines 2 to 11; Par. Nos. [0014], [0024] (Family: none)	1-40
Y	EP 1138890 A2 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA), 04 October, 2001 (04.10.01), Par. Nos. [0106], [0160] to [0165]; Fig. 3 & US 2001/0027645 A1 & JP 2002-206449 A	1-40
Y	JP 7-217474 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA), 15 August, 1995 (15.08.95), Column 1, lines 33 to 36 (Family: none)	14, 15, 28

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 December, 2003 (09.12.03)Date of mailing of the international search report
24 December, 2003 (24.12.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11453

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-265828 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA), 26 September, 2000 (26.09.00), Par. No. [0023] & DE 10011612 A1	18, 19
Y	US 2001/0037643 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.), 08 November, 2001 (08.11.01), Full text; all drawings & EP 1152140 A2 & JP 2001-317347 A	29-31

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ F01N 3/08, F01N 3/20, F01N 3/02, F01N 3/36

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ F01N 3/08, F01N 3/20, F01N 3/02, F01N 3/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-300302 A (トヨタ自動車株式会社), 2001. 10. 30, 第1欄, 第2-11行, 段落0014, 段落0024 (ファミリーなし)	1-40
Y	EP 1138890 A2 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA), 2001. 10. 04, 段落0106, 段落0160-0165, 図3 & US 2001/0027645 A1 & JP 2002-206449 A	1-40

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 12. 03

国際調査報告の発送日

24.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

亀田 貴志



3T

9719

電話番号 03-3581-1101 内線 3355

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 7-217474 A (トヨタ自動車株式会社), 1995.08.15, 第1欄, 第33-36行 (ファミリーなし)	14, 15, 28
Y	JP 2000-265828 A (トヨタ自動車株式会社), 2000.09.26, 段落0023 & DE 10011612 A1	18, 19
Y	US 2001/0037643 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) , 2001.11.08, 全文, 全図 & EP 1152140 A2 & JP 2001-317347 A	29-31

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.